

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
MAR 7 '51

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER
WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON

L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTFÜHRUNG

F. GALINOVSKY

81. BAND, 6. HEFT

MIT 35 TEXTABBILDUNGEN

(AUSGEGEBEN AM 15. OKTOBER 1950)



WIEN
SPRINGER-VERLAG

1950

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse

Sitzungstage:

12. u. 26. X., 9. u. 23. XI., 7. XII. 1950

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Zeilen) beigelegt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Figuren, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. 80, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Figuren und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Pd. Dr. P. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 3 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen und die stets in doppelter Ausfertigung einzureichen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

81. Band / 6. Heft

Seite

Fixl, J. O. und E. Schauenstein. Richtungsabhängige Ultraviolettabsorption des Carbonylchromophors. II.	787
Nowotny, H. und A. F. Orlicek. Die Bestimmung des Verdampfungs-gleichgewichtes aus dem Gesamtdruck (Binäre Azeotrope; Ternäre Gemische)	791
Abel, E. Notiz über Oxydation von Thiosulfat zu Sulfat.	798
Bretschneider, H., K. Biemann und W. Sachsenmaier. Über die Beziehungen zwischen Seitenkettenhydroxyl und Kern bzw. Methylaminogruppe in Phenylalkanolmethylaminen. Nachtrag zur 9. Mitt. über Studien auf dem Gebiete der Phenylalkanolamine.	800
Brandstätter, Maria. Stabilisierte Zwischenphasen in den Systemen Phenanthren: Fluoren, Phenanthren: Pyren und Resorcin: Pyrogallol.	806
Wessely, F., G. Lauterbach-Keil und F. Sinwel. Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole I.	811
Gruber, W. und K. Horváth. Synthese von Visnagin. II. Mitt. über Furochromone.	819
Gruber, W. und K. Horváth. Synthese von Dihydrokevisin. III. Mitt. über Furochromone.	828
Gruber, W. und G. Proske. Über Trametenolsäure. [Aus Trametes odorata (Wulf.) Fr.]	837

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Richtungsabhängige Ultraviolettabsorption des Carbonylchromophors. II.

Von

J. O. Fixl und E. Schauenstein.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der
Universität Graz.

(Eingelangt am 2. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)

Diskussion der mit Anordnung I und II (siehe I. Teil)
gemessenen Extinktionskoeffizienten ε_1 bis ε_4 .

In der I. Mitteilung wurde dargetan, daß bei verschiedener Lage der C=O-Resonatoren zum Lichtvektor $\mathfrak{E}$ verschiedene Extinktionskoeffizienten gemessen werden. Schließen aber C=O-Achse und $\mathfrak{E}$ gleich große Winkel ψ ein, wie es bei der Messung von ε_1 und ε_3 ($\psi = 36^\circ 54'$) der Fall war, so muß man gleiche ε -Werte erhalten:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = 21,0 \pm 1,5.$$

Unter der Annahme, daß sich die Anregbarkeit der π -Elektronen in Richtung der C=O-Achse mit dem $\cos^2 \psi$ ändert, ergibt sich für die C=O-Resonatoren des p-Benzochinons in Richtung der Bindungsachse ein Extinktionskoeffizient von $\bar{\varepsilon}_1 = 16,3$.

ε_2 ist unmittelbar der doppelte Wert für die Anregbarkeit in Richtung der kleinen Achse der C=O-Absorptionsellipse und ist hier nur um die bei der angewendeten Justierung infolge Doppelbrechung eintretenden Abweichung von ungefähr 10° zu korrigieren. Setzen wir also $\varepsilon_2 = 2 \cdot \bar{\varepsilon}_2 \cdot \cos^2 10^\circ$, so folgt daraus $\bar{\varepsilon}_2 = 3,5$.

Schließlich zeigt die Abb. 6 b (I. Teil), daß der mit Anordnung II gemessene Extinktionskoeffizient ε_4 mit

$$\bar{\varepsilon}_4 = 2 \cdot \varepsilon_1 \cdot \cos^2 53^\circ 06'$$

anzusetzen ist. Dieser Extinktionskoeffizient entspricht somit der Projektion der Richtung der großen Achse der Absorptionsellipse auf die horizontale Schwingungsebene. Die folgende Tabelle 1 stellt die

gemessenen Extinktionskoeffizienten und ihre rechnerische Auswertung nochmals übersichtlich zusammen.

Tabelle 1.

Gemessene Extinkt.- Koeff.	Zahlenwert	Entspricht	$\bar{\varepsilon}_1$	$\bar{\varepsilon}_2$
ε_1	20,8	$2 \cdot \bar{\varepsilon}_1 \cdot \cos^2 37$	16,2	—
ε_2	6,8	$2 \cdot \bar{\varepsilon}_2 \cdot \cos^2 10$	—	3,5
ε_3	21,2	$2 \cdot \bar{\varepsilon}_1 \cdot \cos^2 37$	16,6	—
ε_4	11,6	$2 \cdot \bar{\varepsilon}_1 \cdot \cos^2 53$	16,3	—
Mittel			16,3	3,5

Die Übereinstimmung der aus ε_1 , ε_3 und ε_4 berechneten Werte für $\bar{\varepsilon}_1$ ist bemerkenswert gut und spricht sehr für die Richtigkeit der bisher getroffenen Annahmen. Insbesondere wird die Annahme gerechtfertigt, daß nur die parallel zur π -Ebene schwingenden Lichtvektoren für die Absorption praktisch wirksam werden.

Auswertung auf das Lösungsspektrum.

Die bisherigen Ergebnisse weisen darauf hin, daß die C=O-Gruppe im p-Benzochinon in einer Ellipse mit $\bar{\varepsilon}_1$ und $\bar{\varepsilon}_2$ als Hauptachsen anregbar ist. $\bar{\varepsilon}_1$ und $\bar{\varepsilon}_2$ stellen zwei feste Richtungen im Raum dar. Es wird nur diejenige Komponente von $\mathcal{E}$ für die Anregung verbraucht, die zu den beiden Achsenrichtungen parallel ist. Die Gesamtanregung von $\bar{\varepsilon}_1$ und $\bar{\varepsilon}_2$ ist für eine beliebige, aber feste Lage somit durch die Formel

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon}_1 \cdot \cos^2 \psi_1 + \bar{\varepsilon}_2 \cdot \cos^2 \psi_2$$

gegeben. Für regellose Verteilung¹ der C=O-Richtungen, wie sie bei Aufnahmen von Lösungsspektren mit unpolarisiertem Licht auftritt, ist aus dieser Formel über alle Lagen der räumliche Mittelwert zu bilden:

$$\varepsilon_L = 2 \cdot \bar{\varepsilon}_1 \int_0^{\pi/2} \cos^2 \psi \sin \psi d\psi + 2 \cdot \bar{\varepsilon}_2 \int_0^{\pi/2} \cos^2 \psi \sin \psi d\psi.$$

Tabelle 2.

p-Benzochinon in Heptan	Theoretisch be- rechneter Wert für Lösung
$\log \varepsilon_L = 1,05$	$\log \varepsilon_L = 1,12$
$\log \varepsilon_L = 1,08$	

Nach Ausführung der Integration wird

$$\varepsilon_L = \frac{2}{3} \cdot (\bar{\varepsilon}_1 + \bar{\varepsilon}_2).$$

Wie Tabelle 2 zeigt, stimmen berechnete und experimentell ermittelte Werte für $\log \varepsilon_L$ bei 2250 mm⁻¹ sehr gut überein, wenn man berücksichtigt,

¹ W. Kuhn, Helv. chim. Acta 31, 1780 (1948).

daß der spektrographische Meßfehler $\pm 0,03$ in $\log \epsilon$ beträgt und die Dickenmessung der Kristalle sowie die graphische Auswertung weitere Unsicherheiten hervorruft.

Zusammenfassung Teil I und II.

Es sei hier ausdrücklich bemerkt, daß sich die aus den experimentellen Größen ϵ_1 bis ϵ_4 in einem versuchsweisen Ansatz rechnerisch abgeleiteten Extinktionskoeffizienten $\bar{\epsilon}_1$ und $\bar{\epsilon}_2$ lediglich auf die speziellen Absorptionseigenschaften der C=O-Gruppen im p-Benzochinon beziehen und daß an eine Verallgemeinerung auf den C=O-Chromophor in anderen Substanzen sicher nicht zu denken ist.

Die Frage, ob es sich bei der langwelligen Vorbande des Chinonspektrums nur um eine Teilbande der Gesamtanregung des chinoiden Systems handelt, oder ob diese Bande dem speziellen C=O-Übergang zuzusprechen ist, ist heute noch nicht mit völliger Sicherheit entschieden. Es spricht jedoch eine Reihe von Untersuchungen dafür, daß das Band bei $\nu' = 2250 \text{ mm}^{-1}$ den π -Elektronen der C=O-Gruppe zuzuordnen ist. In diesem Zusammenhang sind Arbeiten von G. Scheibe², M. Pestemer³ (Acetophenon, Benzophenon), A. v. Kiss und G. Auer⁴ (Salicylaldehydäthylendiimin), E. Hertel⁵ sowie H. Ley und Mitarbeiter⁶ (Phoron) zu nennen, aus denen übereinstimmend hervorgeht, daß die C=O-Gruppe auch in konjugierter Stellung zu aromatischen Systemen als selbständiger Chromophor wirken kann.

Zusammenfassend ergibt sich somit folgendes: Sind für einen „linearen“ Chromophor (C=C, C=N, C=O) die beiden Hauptabsorptionsachsen bekannt, so besteht die Möglichkeit, aus der Größe eines bei regelmäßiger Chromophoranordnung auftretenden Anisotropieeffektes der Lichtabsorption die Chromophorlagen zu berechnen. Dies gilt unmittelbar natürlich nur unter der Voraussetzung, daß der Einbau der chromophoren Gruppe in die betreffende Substanz (orientiertes Eiweißmolekül, Kristall) die Absorptionseigenschaften nicht verändert. Dies kann beispielsweise durch Vergleich der Absorption des eingebauten Chromophors mit dem Lösungsspektrum überprüft werden. Stimmen beide nicht überein, so muß ein entsprechender Modellkörper untersucht werden.

Eindeutige Lagebestimmungen können nach unseren Erfahrungen durch die Absorptionsspektrographie mit linear polarisiertem Licht ohne

² G. Scheibe, St. Hartwig und L. Müller, Z. Elektrochem. 49, 372 (1943).

³ M. Pestemer, T. Langer und F. Manchen, Mh. Chem. 68, 550 (1936).

⁴ A. v. Kiss und G. Auer, Z. physik. Chem., Abt. A 189, 344 (1941).

⁵ E. Hertel und M. Schinzel, Z. physik. Chem., Abt. B 48, 289 (1941).

⁶ H. Ley, Handbuch der Physik von H. Geiger und K. Scheel, Bd. XXI. Berlin: Springer-Verlag. 1929.

Zuhilfenahme anderer Methoden (Röntgenstrukturanalyse, Dielektrizitätsmessungen und ähnliches) nur durchgeführt werden, wenn die Bindungsachse eines solchen Chromophors mit der Schwingungsrichtung des linear polarisierten Lichtes zusammenfällt oder sehr kleine Winkel einschließt ($\pm 10^\circ$). In allen Fällen dieser Art sind zwischen zwei senkrecht zueinander polarisierten Spektren Unterschiede in der Größenordnung von 1:5 in ϵ zu erwarten. Geringere Anisotropieeffekte lassen stets auf Schräglagen schließen, deren Realisierbarkeit dann im Verein mit den Ergebnissen der anderen Methoden und nach Maßgabe der sterischen Möglichkeit zu diskutieren ist. Aus den so als möglich ausgesonderten Lagen kann man bei Kenntnis der in dieser Arbeit ermittelten Absorptionsachsen die wahrscheinlichste Lage herausgreifen. Die gleichfalls gemessene Winkelabhängigkeit der Bande eines anisotrop absorbierenden Resonators im festen, optisch anisotropen Medium läßt einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der Absorptionsverhältnisse in Kristallen, bzw. doppelbrechenden Präparaten erwarten und ist für den Nachweis bisher unbekannter Chromophore, z. B. in Faserproteinen⁷⁻⁹, von Bedeutung.

⁷ E. Schauenstein, J. O. Fixl und O. Kratky, Mh. Chem. 80, 194 (1949).

⁸ E. Schauenstein, Mh. Chem. 80, 870 (1949).

⁹ J. O. Fixl, O. Kratky und E. Schauenstein, Mh. Chem. 80, 439 (1949).

Die Bestimmung des Verdampfungsgleichgewichtes aus dem Gesamtdruck (Binäre Azeotrope; Ternäre Gemische).

Von
H. Nowotny und A. F. Orlicek.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 3. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)

A. Binäre Gemische unter besonderer Berücksichtigung von Azeotropen.

Wie einer der Verfasser zeigen konnte¹, läßt sich das Verdampfungsgleichgewicht binärer Mischungen durch graphische Integration der *Duhem-Margules*-schen Gleichung² aus der Gesamtdruckkurve exakt ermitteln.

Bemerkenswerterweise wird fast in der gesamten einschlägigen Literatur darauf verzichtet, die grundsätzliche Lösung dieses praktisch so wichtigen Problems gebührend herauszustellen, indem seit *Margules*³ und *Zawidski*⁴ mit Näherungsgleichungen gerechnet wird, die eine größere oder kleinere Anzahl von Konstanten enthalten. Solche rein formale Ansätze für die Partialdrücke bzw. Aktivitätskoeffizienten sind aber nicht nur von einer meist recht unbefriedigenden Genauigkeit, sondern sind vor allem in thermodynamischer Beziehung nicht genügend durchsichtig, da es im allgemeinen — von bestimmten Kombinationen der Konstanten abgesehen — schwierig sein dürfte, diesen einen physikalischen Sinn zu unterstellen. Erst nach einer vollständigen Lösung der formal mathematischen Aufgabe könnte versucht werden, die auftretenden

¹ A. F. Orlicek, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 86 (1949).

² Es bleibe nicht unerwähnt, daß diese Differentialgleichung auf *Gibbs* zurückgeht. Die in der amerikanischen und englischen Literatur übliche Bezeichnung als *Gibbs-Duhem*-sche Gleichung ist daher die richtige.

³ M. Margules, S.-B. Akad. Wiss. Wien **104**, 1243 (1895).

⁴ J. v. Zawidski, Z. physik. Chem. **35**, 129 (1900), weitere Literaturangaben finden sich bei A. F. Orlicek, l. c.

Konstanten mit Eigenschaften oder thermodynamischen Größen der Komponenten bzw. der Lösung zu verknüpfen.

Für die Integration ergibt sich aus der Gleichung von *Gibbs-Duhem*⁵ durch Vereinigung mit der Beziehung: $P = p_1 + p_2$ der bereits von *C. Drucker*⁶ in diese Form gebrachte Ansatz:

$$d \ln P = d \ln p_1 \cdot \frac{p_1 - x P}{(1 - x) P} \quad (1)$$

(P Gesamtdruck, p_1 Partialdruck und x Molenbruch der Komponente 1); durch Umformung erhält man eine *Abelsche* Differentialgleichung:

$$\frac{dp_1}{dx} = \frac{1 - x}{1 - \frac{xP}{p_1}} \cdot \frac{dP}{dx} \quad (2)$$

Kennt man nun durch das Experiment den Verlauf von P , also P und damit auch $\frac{dP}{dx}$ als Funktion von x , dann ist p_1 als Lösung der Differentialgleichung (2) eindeutig gegeben. Indessen ist die Lösung dieser Differentialgleichung, die auf die Form:

$$\frac{dz}{dx} = f_2(x) \cdot z^2 + f_3(x) \cdot z^3 \quad (3)$$

gebracht werden kann, worin

$$f_2(x) = P + (2x - 1) \frac{dP}{dx}; \quad f_3(x) = x(x - 1) P \frac{dP}{dx} \quad \text{und} \quad z = \frac{1}{p_1 - xP}$$

ist, nicht geschlossen möglich⁷; ausgenommen sind bestimmte Fälle, z. B. die Trivialität, wenn P eine lineare Funktion von x ist oder wenn zwischen f_2 und f_3 eine bestimmte Beziehung besteht. Zwar ist P selbst ein partikuläres Integral, aber schon bei einem Polynom 2. Grades für P wird eine glatte Integration unmöglich.

Es kann aber eine numerische Lösung der Differentialgleichung gefunden werden, da sich P als Funktion von x mit Hilfe einer Interpolationsformel beliebig exakt darstellen läßt. Man wird dann auf Potenzreihen oder auf Exponentialfunktionen zurückgreifen. Bisher wurde mit mehr oder weniger Erfolg vorzugsweise mit letzteren operiert. Da man aber dabei gleich die unbekannten Partialdrucke durch Reihen anzunähern versucht hat, fehlte vielfach die Möglichkeit einer Kontrolle. Im Gegensatz dazu kann die Interpolationsformel für den Gesamtdruck unmittelbar geprüft werden.

⁵ Einwände gegen die Gültigkeit dieser Gleichung wurden von *K. Fredenhagen*, vgl. etwa *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **48**, 136 (1942), erhoben.

⁶ In *Handbuch der Physik*, Bd. X, S. 405. 1926.

⁷ Das weniger interessante Problem bei vorgegebenem $p_1(x)$ die Funktion für den Gesamtdruck P zu ermitteln, führt auf eine inhomogene Differentialgleichung erster Ordnung und ist daher geschlossen lösbar.

Aus diesen Überlegungen geht wohl schlüssig hervor, daß die graphische Integration gegenüber allen algebraischen Verfahren einen erheblichen Vorzug besitzt, was für Mehrstoffsysteme noch mehr gelten muß. Besonders deutlich zeigt sich die Überlegenheit der graphischen Methode bei azeotropen Mischungen, da hier einfache Beziehungen herrschen, auf die unseres Wissens nirgends aufmerksam gemacht wurde. Für den azeotropen Punkt ist: $\frac{dP}{dx} = 0$ und es gilt: $x^+ = p_1^+/P^+$, das heißt,

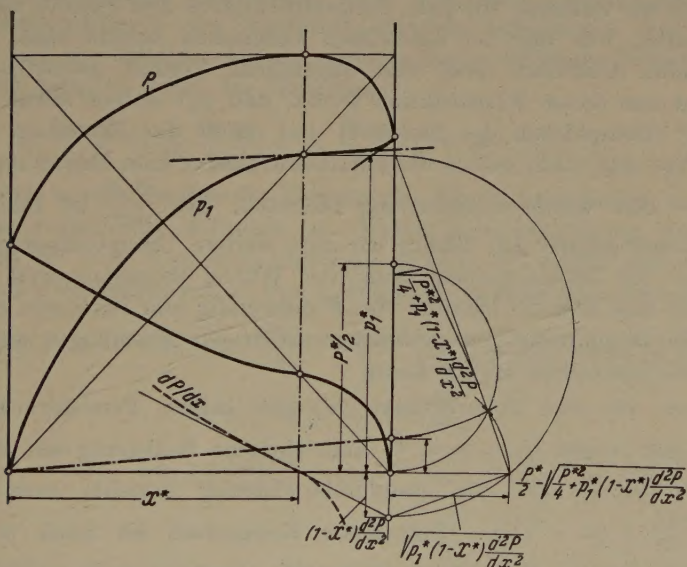


Abb. 1. Konstruktion der Partialdrucke und der Tangenten der Partialdruckkurven für die azeotrope Konzentration. (Praktisch kann man ebenso gut einen halb graphischen und halb rechnerischen Weg einschlagen.)

man gelangt sofort graphisch zu den beiden Partialdrücken für die azeotrope Konzentration x^+ , indem, wie in Abb. 1, Maximal- bzw. Minimaldrucke über die Achsen der Reinstoffe aufgetragen und kreuzweise mit den Ursprungspunkten verbunden werden. Darüber hinaus ist es ebenso exakt möglich, die Werte von $\frac{dp_1}{dx}$ und $\frac{dp_2}{dx}$ für x^+ , das sind die Tangenten an die Partialdruckkurven, für die azeotrope Zusammensetzung zu konstruieren. Bilden wir in Gl. (2) den Grenzübergang für x^+ , so erhält man für $\frac{dp_1}{dx}$ eine unbestimmte Form und nach Anwendung der Regel von *de l'Hopital* den Ausdruck:

$$\left(\frac{dp_1}{dx}\right)_{x^+} = \frac{P^+}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{P^+}{2}\right)^2 + p_1^+ (1 - x^+) \left(\frac{d^2 P}{dx^2}\right)_{x^+}}. \quad (4)$$

Die graphische Ermittlung geht ebenfalls aus Abb. 1 hervor. Je nach dem Vorzeichen ergibt sich eine stabile und eine instabile Lösung. Die Genauigkeit der Tangentenkonstruktion hängt natürlich von der Qualität der experimentell gefundenen Dampfdruckkurve ab. Es soll allerdings nicht verschwiegen werden, daß graphische Differentiationen nicht allzu genau durchzuführen sind. Gegebenenfalls kann man eine halb graphische, halb rechnerische Auswertung wählen. Zusammen mit den Tangenten, die sich aus dem *Raoult*- bzw. dem *Henry*-schen Gesetz sofort angeben lassen, besitzen wir nunmehr für jede Partialdruckkurve drei Punkte mit ihren Tangenten, was uns bei azeotropen Gemischen bereits einen ausgezeichneten Überblick über den ungefähren Verlauf gestattet. Man erkennt aus dieser Konstruktion ferner, daß p_1^+ immer etwas kleiner als p_1^0 (Dampfdruck des Stoffes 1) und damit das Maximum kleiner als p_1^0/x^+ sein muß, weil ja die Partialdruckkurve kein Maximum haben darf — dies würde Entmischung bedeuten. Da $\frac{d^2 P}{dx^2}$ im Falle eines Maximums negativ ist, finden wir eine weitere Grenzbedingung; sind nämlich die beiden Größen unter der Wurzel entgegengesetzt gleich, so heißt dies, daß die Maxima von P notwendig sehr flach sein müssen, was bei Durchmusterung zahlreicher azeotroper Mischungen auch tatsächlich festgestellt werden kann.

Auch für den Schnittpunkt (x') der beiden Partialdruckkurven leitet sich wegen $p_1 = p_2 = \frac{p}{2}$ eine einfache Beziehung ab, die sich als Hilfsmittel für die graphische Lösung erweist; man erhält $\frac{dp_1}{dx} / \frac{dp_2}{dx} = (x' - 1)/x'$. Bei dieser Gelegenheit sei noch erwähnt, daß der Ansatz von *M. A. Rosanoff*⁸ allgemein nicht erfüllt ist. Daß die graphische Integration viel günstiger als eine algebraische Auswertung ist, kann auch aus einer kürzlich erschienenen Arbeit von *L. Ebert* und Mitarbeiter⁹ gefolgert werden. Diese Autoren weisen nach, daß bei Benützung des speziellen Lösungsansatzes von *Margules* das Verhalten nicht idealer Lösungen über einen größeren Konzentrationsbereich einigermaßen exakt nur durch Gleichungen wiedergegeben werden kann, die eine relativ große Zahl von Konstanten enthalten (in manchen Fällen sind sechs und mehr Konstanten erforderlich), wodurch der Wert der Lösungsvorschläge nach *Margules* usw. sehr eingeschränkt wird. Schließlich ist unmittelbar aus der Form der Differentialgleichung (3) zu sehen, daß man keine einfachen Ausdrücke für die Partialdrucke erwarten kann.

⁸ *M. A. Rosanoff, C. W. Bacon, J. F. W. Schulze, J. Amer. chem. Soc.* **36**, 1993 (1914).

⁹ *L. Ebert, H. Tschamler und H. Wächter, Mh. Chem.* **80**, 731 (1949).

B. Die Anwendung der graphischen Methode bei ternären Systemen.

Die dargelegten Gründe lassen es wünschenswert erscheinen, die für binäre Systeme entwickelte Methode auch auf Dreistoffmischungen auszudehnen. Bei ternären Systemen wird die Beziehung zwischen Dampfdruck und Zusammensetzung zweckmäßig in einem räumlichen Koordinatensystem dargestellt, in welchem der Druck über dem üblichen Konzentrationsdreieck aufgetragen wird. Den zwei Partialdruck- und der Totaldruckkurve des Zweistoffgemisches entsprechen hier drei Partial- und eine Totaldruckfläche und die *Duhem-Gibbs*sche Differentialbeziehung kann in Form der Gleichung:

$$x_1 \frac{\partial \ln p_1}{\partial x_i} + x_2 \frac{\partial \ln p_2}{\partial x_i} + x_3 \frac{\partial \ln p_3}{\partial x_i} = 0 \quad (i = 1, 2, 3) \quad (5)$$

geschrieben werden, wobei die Neigung der Partialdruckflächen in zwei Richtungen eindeutig definiert ist. Unter Berücksichtigung der Beziehungen: $P = p_1 + p_2 + p_3$ und $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ erhält man für p_1 und p_2 als Funktionen von x_1 und x_2 folgende Bestimmungsgleichungen:

$$\begin{aligned} (x_1 P - p_1 + x_2 p_1 - x_1 p_2) p_2 \frac{\partial p_1}{\partial x_1} + (x_2 P - p_2 + x_1 p_2 - x_2 p_1) p_1 \frac{\partial p_2}{\partial x_1} = \\ = (x_1 + x_2 - 1) p_1 p_2 \frac{\partial P}{\partial x_1}, \end{aligned} \quad (6a)$$

$$\begin{aligned} (x_1 P - p_1 + x_2 p_1 - x_1 p_2) p_2 \frac{\partial p_1}{\partial x_2} + (x_2 P - p_2 + x_1 p_2 - x_2 p_1) p_1 \frac{\partial p_2}{\partial x_2} = \\ = (x_1 + x_2 - 1) p_1 p_2 \frac{\partial P}{\partial x_2}. \end{aligned} \quad (6b)$$

Bei ternären azeotropen Gemischen $\left(\frac{dP}{dx_i} = 0\right)$ gelten wieder ganz ähnliche Überlegungen wie im Zweistoffsystem. Es ist $p_1^+ = x_1^+ \cdot P^+$ usw., ferner läßt sich leicht für diesen ausgezeichneten Punkt der Ausdruck:

$$\left(\frac{dp_1}{dx_1}\right)_+ \cdot \left(\frac{dp_2}{dx_2}\right)_+ = \left(\frac{dp_1}{dx_2}\right)_+ \cdot \left(\frac{dp_2}{dx_1}\right)_+$$

gewinnen.

Eine unmittelbare Übertragung der für binäre Systeme entwickelten graphischen Integrationsmethoden auf Dreistoffgemische ist nicht möglich, doch kann eine etwas modifizierte Methode angewendet werden, die zunächst wieder für den binären Fall erläutert sei. Durch Gl. (2) ist die Neigung der Partialdruckkurve als Funktion der Neigung der Gesamtdruckkurve und der Werte von x , P und p_1 oder p_2 dargestellt. Es läßt sich nun, wenn P als Funktion von x gegeben ist, von einem gegebenen Wert von p_1 oder p_2 ausgehend die Partialdruckkurve stückweise zeichnen, indem man nach Gl. (2) aus der Neigung der Totaldruckkurve die Neigung einer der Partialdruckkurven bestimmt und ein kleines,

noch als geradlinig anzusehendes Stück der Kurve zeichnet. Damit bekommt man einen neuen Punkt der Kurve und kann so fortfahrend die ganze Partialdruckkurve aufbauen. Die zulässige Größe des Intervalles, in welchem die Partialdruckkurven als geradlinig angesehen

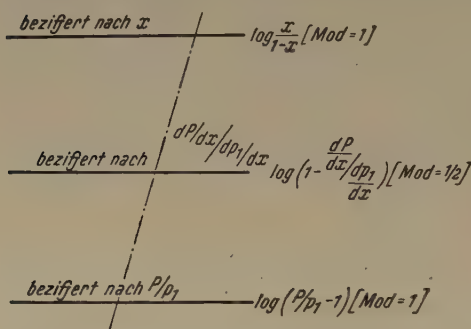


Abb. 2. Nomogramm zur graphischen Integration des Partialdruckes einer binären Mischung aus dem Gesamtdruck.

werden dürfen, kann nach der Krümmung der Totaldruckkurve beurteilt werden, denn ein annähernd geradliniger Verlauf dieser bedingt auch einen ebensolchen für die Partialdruckkurve. Als Ausgangspunkt kann man einen beliebig gegebenen Punkt der Partialdruckkurve benutzen, bei azeotropen Mischungen etwa den leicht zugänglichen azeotropen Punkt. Ebenso ist es möglich, den Ausgangspunkt im Bereich der ver-

dünnten Lösung zu wählen, in dem noch das *Raoult*- bzw. *Henrysche* Gesetz erfüllt ist, wie dies von *Orlicek*¹ getan wurde. Dazu formt man Gl. (1) so um, daß man einen logarithmischen Maßstab einführen kann:

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln x} = \frac{(1-x) \frac{d \ln P}{d \ln x}}{p_1/P - x} \quad (6)$$

Dies erweist sich zweckmäßig, weil man dann kleine Werte von x mit einbeziehen kann. Die praktische Auswertung läßt sich z. B. mit Hilfe des in Abb. 2 angegebenen Nomogramms durchführen.

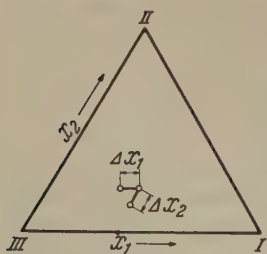


Abb. 3. Lage der Punkte im Konzentrationsdreieck.

Die Integration im ternären System erfolgt ebenso schrittweise wie bei der oben erläuterten Methode. Da aber die Lage einer Fläche aus der Neigung in zwei Richtungen bestimmt ist, muß die Integration, beginnend von jeweils zwei Punkten, in zwei Richtungen vor sich gehen, z. B. in x_1 und x_2 . Wenn in A' und A'' die Partialdrucke gegeben sind (Abb. 3; die 3 Punkte sind: links A' , rechts B , unten A''), so ist daraus und aus dem Gesamtdruck in B der Partialdruck in B zu bestimmen, indem man von A' in der Richtung x_1 um das Intervall Δx_1 und von A'' in der Richtung x_2 um Δx_2 fortschreitet. Die Intervalle sind dabei so zu wählen, daß die Neigung der Partialdruck-

und der Gesamtdruckfläche als konstant angesehen werden kann. Der gesuchte Partialdruck p_i im Punkt B ist offenbar durch die Gleichungen:

$$p_i = p_i' + \Delta x_1 \frac{\partial p_i}{\partial x_1}; \quad p_i = p_i'' + \Delta x_2 \frac{\partial p_i}{\partial x_2} \quad (7a, b)$$

mit den Partialdrucken p_i' und p_i'' der Komponente i an den Stellen A' und A'' verknüpft. Unter Berücksichtigung, daß

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln p_i}{\partial x_1} &= \frac{1}{p_i} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial x_1} \text{ und wegen des kleinen Intervalls} \\ &= \frac{1}{p_i'} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial x_1} \end{aligned}$$

gesetzt werden darf¹⁰, gehen die Gl. (7a, b) über in:

$$\frac{p_i}{p_i'} = 1 + \Delta x_1 \cdot \frac{\partial \ln p_i}{\partial x_1} \text{ und } \frac{p_i}{p_i''} = 1 + \Delta x_2 \cdot \frac{\partial \ln p_i}{\partial x_2}. \quad (8a, b)$$

Setzt man diese Ausdrücke in Gl. (5) ein, so ergibt sich:

$$p_1 \left(\frac{p_3' x_1}{p_1' x_3} - 1 \right) + p_2 \left(\frac{p_3' x_2}{p_2' x_3} - 1 \right) = \frac{p_3'}{x_3} - P; \quad (9a)$$

$$p_1 \left(\frac{p_3'' x_1}{p_1'' x_3} - 1 \right) + p_2 \left(\frac{p_3'' x_2}{p_2'' x_3} - 1 \right) = \frac{p_3''}{x_3} - P. \quad (9b)$$

Schreiben wir diese in der Form:

$$p_1 \cdot a' + p_2 \cdot b' = c' \quad \text{bzw.} \quad p_1 \cdot a'' + p_2 \cdot b'' = c'',$$

dann erhalten die eingestrichenen und zweigestrichenen a , b , c neben der Konzentration in B die bekannten Partialdrucke in A' bzw. A'' . Aus den beiden Gleichungen berechnet sich p_1 und p_2 in B zu:

$$p_1 = \frac{b' c'' - b'' c'}{b' a'' - b'' a'} \text{ und } p_2 = \frac{a' c'' - a'' c'}{a' b'' - a'' b'}; \quad (10a, b)$$

p_3 ist dann aus diesen und dem Gesamtdruck P sofort zu ermitteln.

Die praktische Auswertung erfolgt am besten wieder nomographisch.

Spezielle graphische Lösungen ergeben sich, wenn man — wie bereits bei *Drucker*⁶ angedeutet ist — vom Punkt $p_1 = p_2$ des binären Systems ausgehend, in das Dreistoffsystem schrittweise hinein integriert. In der Schnittlinie der Fläche $p_1(x_1, x_2)$ und $p_2(x_1, x_2)$ wird notwendig $\frac{dp_1}{d\xi} = \frac{dp_2}{d\xi}$ und wir erhalten die schon vom binären System bekannte Vereinfachung. Die ξ -Koordinate steht in Beziehung zum Gesamtdruck und kann dadurch bestimmt werden. Man hat nach der Projektionskurve der Schnittlinie $p_1 = p_2$ fortzufahren.

¹⁰ Eine analoge Gleichung gilt für p_i'' und x_2 .

Notiz über Oxydation von Thiosulfat zu Sulfat.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 8. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Febr. 1950.)

Die vorliegende Notiz beabsichtigt keineswegs, den im Titel genannten, in vielfacher Richtung wichtigen und interessanten Gegenstand irgendwie ausführlich zu behandeln; sie soll lediglich, soweit ich selbst zu dieser Frage beigetragen habe¹, eine kurze ergänzende Bemerkung bringen.

Durch eine jüngst erschienene Mitteilung von *R. O. Griffith* und *R. Irving*², deren Inhalt ich kürzlich³ in einer vom Standpunkt der Autoren wesentlich abweichenden Weise zu diskutieren versuchte, wurde meine Aufmerksamkeit erneut auf eine meiner ein Menschenalter zurückliegenden Publikationen gerichtet, die eine Reihe „kinetischer Studien“ eingeleitet hatte. Ich⁴ fand damals, teilweise in ausgezeichnete Mitarbeiterenschaft von *G. Baum*⁵, daß die zu Tetrathionat führende Reaktion zwischen Thiosulfat und Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Molybdänsäure (außerordentlich geringer Konzentration) zu Sulfat abgelenkt wird, und daß die solcherart abgelenkte Reaktion durch H^+ -Ionen in hohem Grade beschleunigt wird⁶. Schon früher hatte ich darauf hingewiesen⁴, daß H^+ -Ionen auch die unabgelenkte Reaktion — wenn auch in geringem Maße — katalysieren.

Die durch H^+ -Ionen bewirkte Beschleunigung v_b des zu Sulfat führenden Reaktionsanteiles folgt, wie wir damals festgestellt haben, der Gesetzmäßigkeit

$$v_b = \kappa [H^+] (MoO_3) [S_2O_3^{2-}]^7,$$

¹ Siehe auch *E. Abel*, „Über das Verhalten von Jod zu Thiosulfat und Tetrathionat in alkalischer Lösung“. *Z. anorg. allg. Chem.* **74**, 395 (1912).

² *Trans. Faraday Soc.* **45**, 305 (1949).

³ „Reaktionenverflechtung.“ *Mh. Chem.* **81**, 7 (1950).

⁴ *S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb* **116**, 1 (1907).

⁵ *Mh. Chem.* **34**, 425 (1913).

⁶ *Mh. Chem.* **34**, 821 (1913).

⁷ (MoO_3) sei Ausdruck des „Molybdängehaltes“.

und wir diskutierten — in Absehung von einer Reaktion dritter Ordnung — diese H^+ -Funktion dahin, daß der betreffende Reaktionsweg über eine Molekülgattung führen mag, „die die erste Dissoziationsstufe der aus Wasserstoffsuperoxyd und Molybdänsäure unendlich schnell entstehenden Permolybdänsäure sein könnte, der unpräjudizierlich die Zusammensetzung H_2MoO_5 gegeben sei, sofern wir der letzteren den Charakter einer starken zweibasischen Säure zuschreiben“; „ $[HMoO_5^-] = \text{prop.} [MoO_5^{2-}] [H^+] = \text{prop.}^* (MoO_3) [H^+]$ “.

Dieser Diskussion möchte ich heute nicht mehr vollends zustimmen. Inzwischen sind unter anderem die Arbeiten von *H. Bassett* und *G. R. Durant*⁸ und von *J. Janickis*⁹ erschienen¹⁰, welche zeigten, daß der Thio-schwefelsäure $H_2S_2O_3$ oder — wie ich mich vorsichtiger ausdrücken möchte — daß dem Zusammenbestehen von H^+ - und $S_2O_3^{2-}$ -Ion eine erhebliche Reduktionskraft zukommt, die zwar im einzelnen noch nicht vollends aufgeklärt ist, die mir aber dahin zu weisen scheint, daß diese auch in dem hier in Rede stehenden System die beschleunigende — reduzierende — Rolle spielt. Demnach wäre in Diskussion obiger Beziehung H^+ -Ion nicht einer Oxydationsstufe des Molybdäns, sondern dem $S_2O_3^{2-}$ -Ion zuzuordnen, und es ist nicht die oxydierende Wirksamkeit der Molybdänverbindung, sondern die *reduzierende* Wirksamkeit von Thiosulfat, die durch H^+ -Ionen — durch Schaffung eines Parallelweges — verstärkt wird; $HS_2O_3^-$ -Ion wäre der beschleunigende Reaktionsträger:

$$v_b = \kappa' [HS_2O_3^-] (MoO_3) = \kappa [H^+] [S_2O_3^{2-}] (MoO_3).$$

Der oben erwähnte, wenn auch geringfügige beschleunigende Effekt der H^+ -Ionen, den die *unabgelenkte*, zu Tetrathionat führende $S_2O_3^{2-}$ — H_2O_2 -Reaktion aufweist, ist offenbar dem gleichen Umstande, der Wirksamkeit des $HS_2O_3^-$ -Ions, zuzuschreiben.

Über den Mechanismus der Oxydation von Thiosulfat zu Sulfat läßt sich zur Zeit wohl nur die eine — negative — Aussage machen: der Oxydationsweg führt *nicht* über Tetrathionat; dies gilt sowohl für die Oxydation durch Molybdänsäure, wie für die durch $J_2 + NO_2^3$ und für die durch Jod in alkalischer Lösung¹. Von diesem Sachverhalt wird wohl jeder Versuch der Erkundung dieses Oxydationsweges auszugehen haben.

⁸ J. chem. Soc. London 1927, 1401.

⁹ Z. anorg. allg. Chem. 234, 193 (1937); daselbst ausführliche Literaturangaben.

¹⁰ Siehe auch *A. Holleman*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 14, 71 (1895).

Über die Beziehungen zwischen Seitenkettenhydroxyl und Kern bzw. Methylaminogruppe in Phenylalkanol-methylaminen.

Nachtrag zur 9. Mitteilung über Studien auf dem Gebiete der Phenylalkanolamine¹.

Von

H. Bretschneider, K. Biemann und W. Sachsenmaier.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 2. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1950.)

Eine jüngst erschienene Arbeit von *L. Welsh*² beschäftigt sich mit der Acylwanderung $N \rightarrow O$ an acyliertem Ephedrin bzw. Pseudoephedrin und Erklärungsversuchen für die von den Pseudoephedrinderivaten dabei — im Gegensatz zu Ephedrinderivaten — gezeigte, auffällige konfigurative Beständigkeit. *Welsh* nimmt für die unter Erhaltung der Konfiguration (am Pseudoephedrin und teilweise am Ephedrin) bzw. Umkehr (nur am Ephedrin) verlaufende Acylwanderung zwei verschiedene Reaktionsmechanismen an. Diese stehen in Abhängigkeit von den bei beiden Diastereomeren verschiedenen räumlichen Beziehungen der Substituenten an den beiden Zentren. *Welsh* nimmt eine Bevorzugung (zumindest in den untersuchten Fällen) bestimmter Raumanordnungen an; als Folge einer bevorzugten trans-Stellung der Raumgruppen (CH₃ und Phenyl) an den Zentren sind Hydroxyl- und Carbonamidgruppe einander näher (PE) bzw. voneinander entfernter (E). Diese Annahmen stimmen mit unseren, in der 9. Mitteilung diskutierten Deutungsversuchen überein und sind nach *Welsh* die Vorbedingungen für zwei verschiedene Reaktionsmechanismen der Acylwanderung, für die von ihm detaillierte Bilder entworfen werden. Dadurch soll der konfigurativen verschiedenen Verlauf eine Erklärung finden. Es scheint uns denkbar, daß diese verschiedene Entfernung der funktionellen Gruppen (Hydroxyl- und N-Acetylmethylaminogruppe) in den N-Acylderivaten des Ephedrins und

¹ 9. Mitt., Mh. Chem. 81, 31 (1950).

² J. Amer. chem. Soc. 71, 3500 (1949).

Pseudoephedrin der Anlaß zu dem in der Ephedrinreihe beobachteten Lösungsmittel- und Konzentrationseffekt¹ des Drehvermögens ist. Die im N-Acetylephedrin anzunehmende größere Entfernung der funktionellen Gruppen erlaubt das Auftreten von *variablen* inter- oder intramolekularen Wechselwirkungen in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Konzentration. Im N-Acetylpseudoephedrin hingegen ist eine festere und festigende Beziehung infolge der geringeren Entfernung der funktionellen Gruppen zwischen diesen anzunehmen, was die Konstanz des Drehvermögens (*Unabhängigkeit* von Lösungsmittel und Konzentration) bei dieser Verbindung zur Folge hat.

Die von *Welsh* gegebene Formulierung für die unter verschiedenen hoher Inversion ablaufende Acylwanderung $N \rightarrow O$ an N-Acyl-Ephedrin-derivaten berührt eine Arbeitshypothese, die von uns¹ bezüglich der Inversion des Adrianols³ (durch Kochen mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure und anschließende Verseifung) aufgestellt wurde. Wir formulierten die unter dem Bild einer raschen Hydrolyse und anschließenden Acylwanderung vor sich gehende *Walden*-Inversion des als konfiguratив gleich angenommenen Zwischenproduktes (Ester des O,N-Diacetyladianols A III mit Sulfonsäuregruppe der Sulfoessigsäure) als über ein Oxoniumsalz der N-Acetylverbindung verlaufend, bei dessen *Bildung* die einmalige Umkehr erfolgt. Die folgende Acylwanderung $N \rightarrow O$ soll ohne konfiguratивe Änderung verlaufen. Von einem analog formulierten Oxoniumsalz aus erfolgt nach *Welsh* die Acylwanderung ähnlicher N-Acylephedrine, die aber bevorzugt hier unter *Umkehr* verläuft. Sollte die Formulierung von *Welsh* für die säurekatalysierte und unter Inversion verlaufende Acylwanderung $N \rightarrow O$ an N-Acylephedrinen auch für das Adrianol Gültigkeit besitzen, so blieben für dessen von uns untersuchte Umkehrreaktion *zwei* Annahmen:

a) Die Hydrolyse des als konfigurationsgleich angenommenen Zwischenproduktes (mit Sulfonestergruppierung am Asymmetriezentrum) zum N-acetylierten Oxoniumsalz erfolgt *ohne* Umkehr, die einmalige Umkehr findet bei der Acylwanderung des Oxoniumsalzes statt.

b) Unsere Annahme bezüglich der Konfigurationsgleichheit des Zwischenproduktes mit der Ausgangsbasis ist irrig und es findet ein dreimaliger Konfigurationswechsel statt.

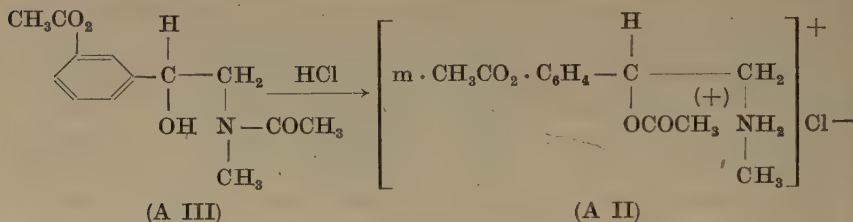
Gegen beide Annahmen (a und b) sprechen einige, in der 8. Mitteilung gebrachten Wahrscheinlichkeitsgründe, so daß wir unsere Arbeitshypothese aufrechterhalten möchten.

Experimentell konnte die behauptete Langsamkeit⁴ der Acylwanderung $N \rightarrow O$ bei Raumtemperatur am racem. O,N-Diacetyladianol

³ 8. Mitt., Mh. Chem. 80, 530 (1949), dortselbst Formelreihe auf S. 543.

⁴ 8. Mitt., Mh. Chem. 80, 534 (1949), Formel III; 9. Mitt., Mh. Chem. 81, 31 (1950), und zwar Teil 2 a.

(A III), die uns zu der Annahme führte, daß die Inversion des Adrianols über ein Oxoniumsalz verläuft, erneut bewiesen werden. Wohl konnten der Umkehrreaktion genau vergleichbare Reaktionsbedingungen bei der Modellreaktion mit dem aktiven O,N-Diacetyl-Adrianol (A III) nicht eingehalten werden. So wurde aus technischen Gründen statt Sulfoessigsäure eine äquimolare Menge Salzsäure verwendet, doch konnte auch nach 44 Stdn. bei 20° kein Säureverbrauch festgestellt werden, wie ihn eine Acylwanderung erfordern würde:



Die Abwesenheit von (A II) in der Lösung ergab sich auch noch durch den Befund, daß mit Natriumpikratlösung kein (A II)-Pikrat gefällt werden konnte, im Gegensatz zu einem Kontrollversuch mit (A II). — Demgegenüber muß die analoge Acetylwanderung N → O des aus aktiv. Adrianol (hypoth.) gebildeten Oxoniumsalzes, welche an der Umkehr des Drehungsvermögens verfolgt wurde, schon nach 2 Stdn. bei 20° beendet sein.

Als weiterer Nachtrag seien noch einige ergänzende Beobachtungen über die im Abschnitt 2a der 9. Mitteilung gebrachte Verbindung, das N-Acetyl-methylaminomethyl-4-acetoxy-phenylchloromethan (Zersp. 83°, dortselbst und im Formelschema dieser Arbeit Formel III), gebracht.

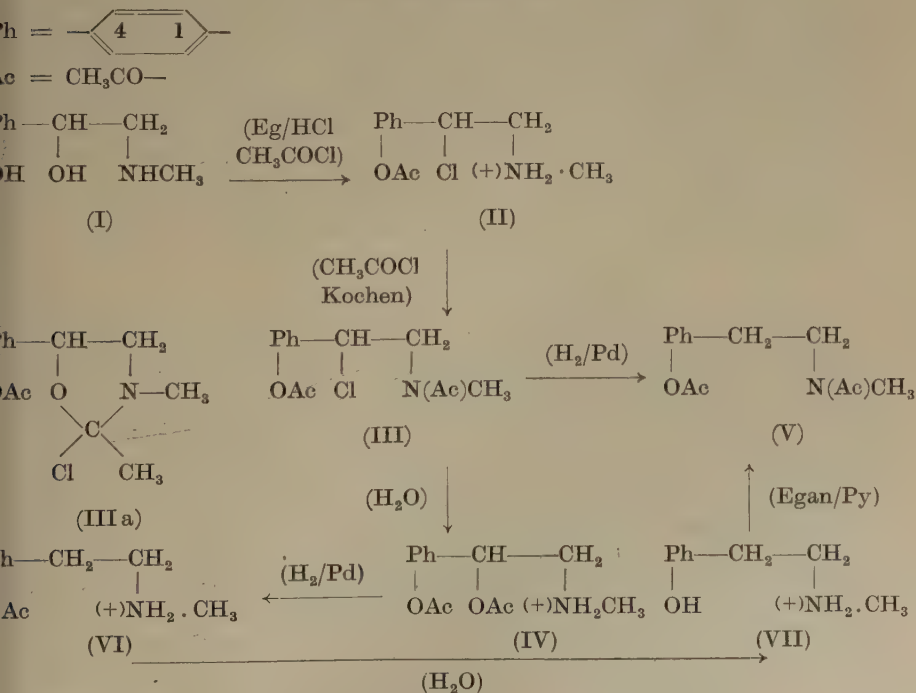
War auch die von dieser gegen Feuchtigkeit äußerst empfindlichen Substanz gezeigte Reaktion (Hydrolyse und Acylwanderung) zum salzsauren Methylaminomethyl-4-acetoxy-phenylcarbinolacetat (Zersp. 153°, Formel IV) sowie ihre sonstigen Eigenschaften (Löslichkeit in Äther und Benzol, neutrale Reaktion) am besten mit der angenommenen Formel (III) erklärbar, so schien doch eine weitere Sicherung der Konstitution auf chemischem Wege wünschenswert. Die Anwesenheit eines Chloratoms in α-Stellung zum Phenylkern sowie das Vorhandensein einer N-Acetylgruppe wurde gleichzeitig in einer Reaktion zu beweisen versucht. Die in absol. Aceton gelöste Substanz (neutrale Reaktion der Lösung auf feuchtes Kongopapier) läßt sich unter sehr gelinden Hydrierbedingungen (Palladiummohr 20°) unter Freiwerden von HCl (stark kongosaure Reaktion der acetonischen Lösung nach Hydrierung) zum O,N-Diacetoxy-N-methyltyramin (V) hydrieren.

Dieses Reaktionsbild ist mit Formel (III) gut vereinbar und spricht für das Vorliegen von einer N-Acetylgruppe sowie für die Anwesenheit

eines Substituenten in α -Stellung, der sehr leicht hydrogenolysierbar ist. Von den überhaupt in Betracht kommenden α -Substituenten Hydroxyl, Chlor und Acetoxy! erfüllen erfahrungsgemäß nur Chlor und Acetoxy! diese Bedingungen. Da die Anwesenheit von drei Acetoxygruppen mit der Analyse nicht übereinstimmt, bleibt nur die Annahme von *Chlor* in α -Stellung. Die zu (III) strukturisomere Formel eines Chlor-oxazolidins (III a) ist, obgleich sie eine Formulierung der Umwandlungsreaktionen zu (IV) und (V) auch gestatten würde, als solche so wenig wahrscheinlich und mit der Darstellung aus (II) schwer vereinbar, daß sie nicht näher diskutiert werden soll.

Für den schon von uns bearbeiteten Ersatz von α -Acetoxy! gegen Wasserstoff⁵ wurde in der Reduktion des O-Diacetylhydrochlorids (IV) ein neues Beispiel gebracht. Leider mußte infolge der zu geringen Löslichkeit von (IV) in reinem Aceton unter Wasserzugabe gearbeitet werden, so daß die sonst ähnlichen Bedingungen nicht streng mit der Reduktion von (III) vergleichbar sind. Das Hydrierungsprodukt (VI) wurde zu N-Methyltyraminhydrochlorid (VII) verseift und mit einem Präparat anderer Herstellung identifiziert.

Formelschema.



⁵ 5. Mitt. dieser Arbeitsreihe, Mh. Chem. 78, 82 (1948).

Experimenteller Teil.

Versuch von K. Biemann.

Versuch zur Umlagerung $N \rightarrow O$ am Diacetyladianol ($A III \rightarrow A II$) mit verd. Salzsäure.

1,0 g O,N-Diacetyladianol ($A III$) wurden in 50 ccm Wasser heiß gelöst, in einem Meßkolben etwas verdünnt und nach dem Erkalten 10,0 ccm HCl (entspr. 40,97 ccm 0,1 n NaOH, das sind 1,1 Äquivalent bezog. auf $A III$) zugesetzt und mit Wasser auf 100,0 ccm aufgefüllt.

Je 10,0 ccm verbrauchten bei Titration mit 0,1 n NaOH

nach	15 Min.	4,06 ccm	(Thymolblau auf gelb),
„	15 „	4,14 „	(„ auf blau),
„	15 „	4,10 „	(Methylrot),
„	45 „	4,12 „	(„),
„	100 „	4,14 „	(„),
„	4 Stdn.	4,18 „	(„),
„	5 „	4,20 „	(„),
„	22 „	4,30 „	(„),
„	44 „	4,81 „	(„),
„	44 „	4,07 „	(Thymolblau auf gelb),
„	44 „	4,96 „	(„ auf blau).

Von der zugesetzten Mineralsäuremenge wurde also nichts verbraucht, der sogar auftretende Mehrverbrauch an 0,1 n Lauge entspricht einer zirka 20%igen Verseifung der 3-Acetoxygruppe, wie aus der Differenz der beiden Umschlagspunkte des Thymolblaus hervorgeht.

Bei Versetzen von 5 ccm der ($A III$)/HCl-Lösung (nach dem 44stünd. Stehen) mit 2,5 ccm Natriumpikratlösung (= 28 mg Pikrinsäure) blieb das Gemisch völlig klar. Eine Lösung einer äquival. Menge O-Diacetyl-adrianol-hydrochlorid ($A II$) in 5 ccm Wasser bildete mit gleichviel Pikratlösung sofort ($A II$)-Pikrat, das sich in Form von Öltropfen abschied.

Hydrogenolyse des 4-Acetoxyphenyl-N-acetyl-methylaminomethyl-chlor-methan (III).

Versuche von W. Sachsenmaier.

Eine Lösung von 500 mg (III) in 25 ccm absol. Aceton, die gegen feuchtes Kongopapier neutral reagiert, wird an 0,2 g in 5 ccm Aceton aushydriertem Pd-Mohr bei Normaldruck und Zimmertemp. hydriert. In 45 Min. ist ein Mol aufgenommen, die Hydrierung jedoch noch nicht zum Stillstand gekommen (langsame Hydrierung des Acetons). Nach 70 Min. wird abgebrochen und der Katalysator abfiltriert. Die nunmehr gegen feuchtes Kongopapier deutlich sauer reagierende Acetonlösung wird mit 25 ccm Wasser verdünnt, im Vakuum bei 30° C der größte Teil des Acetons abgedampft und die resultierende trübe, wäßr. Lösung nach Zusatz einiger g NaNO_3 4mal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherschicht wird 2mal mit Na-bikarbonatlösung gewaschen und zur Trockene eingedampft. Es werden 319 mg farbloses Öl (73% d. Th.) erhalten, welches aus Äther 235 mg Kristalle vom Schmp. 51 bis 53°⁶ liefert. Der Mischschmp. mit N-Methyltyramin-diacetat (V) (siehe unten) zeigt keine Depression.

⁶ Die Schmelzpunkte sind nach der Mikromethode von Kofler bestimmt und daher korrigiert.

N-Methyltyramin-diacetat (V).

111 mg N-Methyltyraminbase (VII) werden mit 2 ccm Pyridin und 2 ccm Essigäthydrid 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei leichte Dunkelfärbung eintritt. Der Vakuum eindampft wird mit verd. HCl aufgenommen und mit Benzol ausgeschüttelt, wodurch 0,164 g gelbliches Öl (95% d. Th.) erhalten werden. Die nach Destillation im Kugelrohr (0,2 Torr und 120 bis 130° Luftbadtemp.) zunächst ölige Verbindung kristallisiert aus Äther bei scharfer Kühlung. Schmp. 50 bis 52°. Die in organischen Lösungsmitteln außer Benzin leicht lösliche Verbindung reagiert gegen Lackmus neutral (N-Acetylgruppe) und zeigt keine Eisenchloridreaktion (O-Acetylgruppe).

$C_{13}H_{17}NO_3$ ($M = 235,27$). Ber. C 66,36, H 7,38, N 5,95.

Gef. C 66,20, H 7,20, N 6,07.

Hydrogenolyse von Methylaminomethyl-4-acetoxyphenyl-carbinolacetat-hydrochlorid (IV).

300 mg (Schmp. 162 bis 164°) werden in 15 ccm Aceton und 2,5 ccm Wasser gelöst (neutrale Reaktion) und an 0,2 g in 5 ccm feuchtem Aceton aushydriertem Pd-Mohr hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol H_2 in 32 Min. stoppt die Reaktion ab. Das Katalysatorfiltrat (saure Reaktion gegen Lackmus, Kongopapier wird nicht gebläut) gibt eingedampft und mit Aceton-Äther verrieben 196 mg O-Acetyl-N-methyltyramin-HCl (VI) (95% d. Th.) vom Schmp. 191 bis 193°.

Die Verseifung von 82 mg (VI) in 6 ccm 5%iger HCl durch 2stündiges Kochen unter Rückfluß liefert 33 mg (50% d. Th.) N-Methyltyramin-HCl (VII), Schmp. 145°. Identifizierung durch Mischschmp.

Stabilisierte Zwischenphasen in den Systemen Phenanthren: Fluoren, Phenanthren: Pyren und Resorcin: Pyrogallol.

Von

Maria Brandstätter.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1950.)

Beim Studium der isomorphen Beziehungen organischer Substanzen konnte man beobachten, daß neben direkter Isomorphie und Isodimorphie, wo eine, bzw. zwei Mischkristallarten im Diagramm auftreten, es auch Fälle gibt, bei denen eine dritte Kristallart aufscheint. Zum erstenmal wurde dieses eigenartige Verhalten von uns bei dem Substanzpaar Allyl-isopropyl- und Äthylpropylbarbitursäure¹ gefunden, wobei das Minimum der zwei instabilen Formen höher lag als das Minimum zwischen den beiden stabilen Modifikationen. Es waren also in einem bestimmten Bereich Mischkristalle instabiler Modifikationen absolut stabil geworden. Ähnliches Verhalten beobachteten wir bei einer Reihe weiterer Substanzpaare². Da es sich um Mischkristalle instabiler Modifikationen handelt, die in einem mittleren Konzentrationsbereich stabil werden und als neue Kristallart im Diagramm aufscheinen, wurden sie von A. Kofler³ als „stabilisierte Zwischenphasen“ bezeichnet. A. Kofler unterscheidet an Hand der bekannten Beispiele fünf verschiedene Typen. Am häufigsten ist dabei Typus 2 vertreten mit einem Eutektikum und einem Umwandlungspunkt, als dessen charakteristischer Vertreter das System Benzalanilin : Dibenzyl⁴ gilt.

Die drei Fälle, von denen hier berichtet werden soll, sind ebenfalls diesem Typus zugehörig.

¹ M. Brandstätter, Z. physik. Chem. **191**, 227 (1942).

² A. Kofler und M. Brandstätter, Z. physik. Chem. **192**, 71 (1943). — M. Brandstätter, Mh. Chem. **77**, 7 (1947); **80**, 1 (1949). — A. Kofler und M. Brandstätter, Mh. Chem. **78**, 65 (1948).

³ A. Kofler, Z. Elektrochem. **50**, 104 (1944).

⁴ M. Brandstätter, Z. physik. Chem. **192**, 76 (1943).

1. Phenanthren: Fluoren (Abb. 1).

Sowohl von Phenanthren als auch von Fluoren sind keine instabilen Formen bekannt. Die Schmp. liegen bei 100° und 114° .

Ein Kontaktpräparat von Phenanthren mit Fluoren zeigt in der Kälte das Bild eines normalen Eutektikums, man sieht deutlich eine einfache Grenze zwischen den beiden Kristallisaten. Erst während des Erhitzens beobachtet man ein ungewöhnliches Verhalten. Bei 90° tritt immer in der Kontaktzone eine neue Kristallart (Z) auf, die einen Streifen der ursprünglichen Kristalle nach dem Phenanthren hin umwandelt. Bei $97,5^{\circ}$ schmilzt das Eutektikum (E) zwischen Phenanthren und der neuen Phase als Streifen, dann schmilzt Phenanthren und bei $101,5^{\circ}$ (K) lösen sich die Reste der Zwischenphase auf. Läßt man nun langsam abkühlen, so induziert sich an der Kristallfront des Fluorens die Zwischenphase, die zum Phenanthren vorwächst, allerdings in instabiles Gebiet, so daß sie von dem inzwischen spontan kristallisierten Phenanthren bis in Eutektikum rückverwandelt wird. Dadurch kann man die Zwischenphase, die sicher zu einer instabilen Form vom Phenanthren führt, nicht weiter verfolgen. Kühlt man das Präparat weiter ab, so erfolgt bei 90° rasch die Rückverwandlung, die Zwischenphase wird von der fortschreitenden Kristallisationsfront des Phenanthrens aufgezehrt.

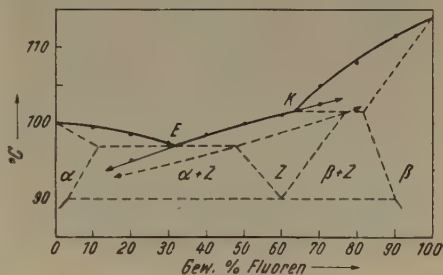


Abb. 1. Phenanthren: Fluoren.

Im Zustandsdiagramm tritt, entsprechend dem Kontaktpräparat, eine stabilisierte Zwischenphase zwischen 32 und 63% Fluoren auf. In diesem Bereich sind bei Temperaturen über 90° Kristalle stabil, die einer instabilen Mischungsreihe angehören. Mit Hilfe von Kontaktpräparaten der Gemische untereinander gelingt es, diese nach Typus I (*Roozeboom*) isomorphe Reihe über ihre Schnittpunkte hinaus zu verfolgen. Eine Verlängerung der Kurve ergibt für Phenanthren II einen ungefähren Schmp. von 92° und für Fluoren II von 105° . Die Mischbarkeit der beiden stabilen Formen beträgt ungefähr 15%.

Das Verhalten des Kontaktpräparates unter dem Heizmikroskop ist in dem Isomorphiefilm festgehalten, der von der Mikro-Film H. Pacher u. Co., Innsbruck, zu Lehrzwecken beigelegt wurde.

2. Phenanthren: Pyren (Abb. 2).

Auch in diesem System tritt eine stabilisierte Zwischenphase auf. Im Kontaktpräparat gelingt es nicht, die beiden stabilen Formen zur

Berührung zu bringen, sondern es kristallisiert immer in der Mischzone ein neues Kristallinat aus, das ähnlich einer Molekülverbindung die Mischschmelze zum Erstarren bringt. Bei 80° bildet diese neue Phase ein Eutektikum mit Phenanthren und bei 93° werden die Restkristalle von Pyren umgewandelt.

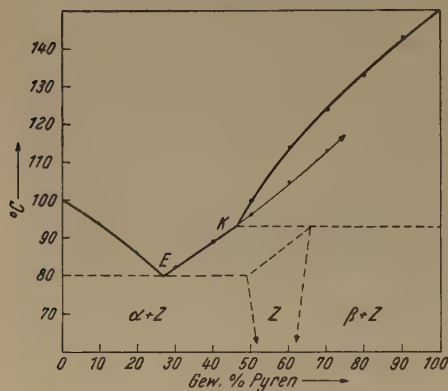


Abb. 2. Phenanthren: Pyren.

Im Diagramm gelingt es, die Zwischenphase wenigstens nach der Pyrenseite hin über den Schnittpunkt hinaus zu verfolgen. So wie mit Fluoren bildet das Phenanthren auch mit Pyren eine direkte Mischungsreihe instabiler Formen, die zwischen 27 und 45% stabilisiert wird. Während aber dort auch die beiden stabilen Formen befähigt waren, mit dem Partner Mischkristalle zu bilden, läßt sich hier zwischen den stabilen Modifikationen keine Mischbarkeit erkennen.

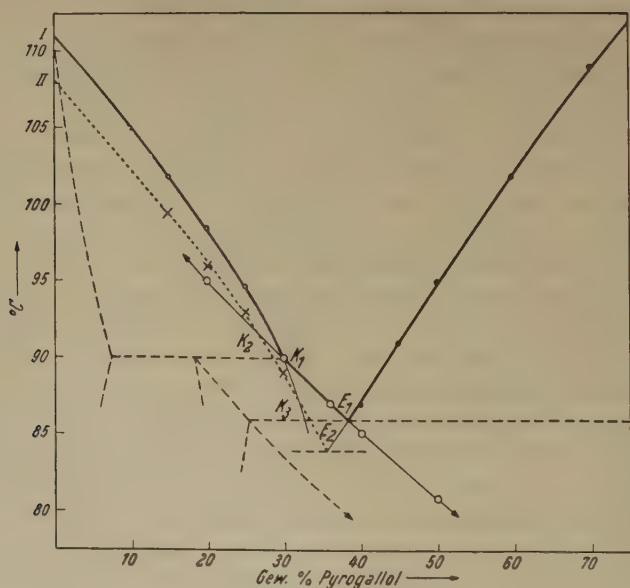


Abb. 3. Resorcin: Pyrogallol.

In Präparaten, die über Nacht liegen, wird die Zwischenphase vom Pyren ausgehend teilweise umgewandelt. Beim Erwärmen beobachtet

man über 50° dann eine Rückverwandlung. Der Umwandlungspunkt liegt demnach unter 50° . Von einer genaueren Bestimmung wurde wegen zu großer Trägheit des Umwandlungsvorganges abgesehen.

3. Resorcin : Pyrogallol (Abb. 3).

Resorcin ist polymorph und besitzt nach A. Kofler⁵ wenigstens fünf Modifikationen, von denen Form I und II zueinander im Verhältnis der Enantiotropie stehen. Dies ist der Grund für die komplizierten Verhältnisse des Systems mit Pyrogallol.

Resorcin I $110,5^\circ$, II 108° , III 107° , IV und V sehr unbeständig.

Von Pyrogallol dagegen ist nur die stabile Form bekannt (135°).

Hier war ebenfalls das sonderbare Verhalten des Kontaktpräparats Anlaß zur näheren Untersuchung der gegenseitigen Beziehungen.

Wenn man ein vollständig geschmolzenes Kontaktpräparat bei Zimmertemperatur abkühlen läßt, so erstarrt zuerst Pyrogallol und dann Resorcin I. An der Kristallisationsfront des Pyrogallols induziert sich ein neues Kristallinat, das die eutektische Schmelze zum Erstarren bringt und außerdem noch einen schmalen Streifen von Resorcin I rückverwandelt, das über sein Stabilitätsbereich vorgewachsen war. Wird nun das Präparat erhitzt, so schmilzt bei 86° (E_1) das Eutektikum zwischen Pyrogallol und der Zwischenphase, und erst bei 90° (K_1) verschwindet diese unter Ablauf einer peritektischen Reaktion. Es ist aber auch möglich, die Kristallisation so zu lenken, daß auch Modifikation II (die bei Raumtemperatur stabile) des Resorcins auftritt (Impfen mit der Handelssubstanz unter 70°). Auch in diesem Fall tritt die Zwischenphase auf, allerdings legt man mit Vorteil das Präparat nach Beginn der Kristallisation von Resorcin II auf einen eisgekühlten Metallblock, da sonst unter Umständen die Bildung der Zwischenphase ausbleiben kann. Dieses Präparat zeigt beim Erhitzen einen Umwandlungspunkt von 91° (K_2). Häufig kommt während des Erhitzens spontan oder sonst nach Impfen Resorcin I, das die Form II umwandelt, zwar nicht voll-



Abb. 4. Kontaktpräparat von Resorcin I und Pyrogallol mit stabilisierter Zwischenphase als mittlerer Streifen.

⁵ A. Kofler, Arch. Pharmaz. 280, 8 (1943).

ständig, sondern es bleibt neben der Zwischenphase ein Streifen von Resorcin II erhalten, so daß man zur Annahme kommt, es handle sich um eine zweite stabilisierte Zwischenphase, zumal die Kristalle von Resorcin II bei zunehmender Erwärmung erst bei 95 bis 100° verschwinden. Wenn man aber das Präparat mehrere Stunden zwischen 87 und 90° liegen läßt, wird Resorcin II ganz langsam von Form I vollständig umgewandelt. Resorcin II ist in Mischung mit Pyrogallol wohl gegenüber Resorcin I stabilisiert, der Umwandlungspunkt ist von 71° auf 87° (K_3) gestiegen, aber sie gelangt nicht ins absolut stabile Gebiet.

Läßt man ein Kontaktpräparat von Resorcin II: Pyrogallol mit der Zwischenphase mehrere Stunden bei Zimmertemperatur liegen, so wird die Zwischenphase teilweise vom Resorcin her umgewandelt. Eine Rückverwandlung tritt beim Erwärmen nicht ein, sondern die umgewandelte Zwischenphase schmilzt als Eutektikum bei 84° (E_2). Wenn dagegen Resorcin I an die Zwischenphase grenzt, tritt die Umwandlung seltener ein.

Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole I.

Von

F. Wessely, G. Lauterbach-Keil und F. Sinwel.

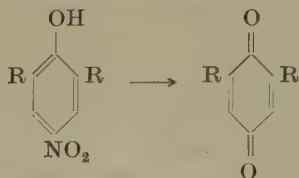
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1950.)

Die Einwirkung von *Bleitetraacetat auf Phenole* wurde bisher kaum untersucht. Diese Reaktion erschien von Interesse, weil sie eine rasche und einfache Methode zur Beantwortung konstitutioneller Fragen ergeben konnte, die wir im Zusammenhang mit anderen Versuchen über Phenole benötigten.

Von *E. Jones* und *J. Kenner*¹ und von *J. Kenner* und *F. Morton*² wurde die Einwirkung von Bleitetraacetat in Eisessig auf einige 2,6-dialkylierte Phenole, die in der p-Stellung eine Nitrogruppe trugen, untersucht. Bei der Reaktion mit dem halben Äquivalent Bleitetraacetat wurden bei Zimmertemperatur nach dem Reaktionsschema



2,6-disubstituierte p-Chinone erhalten. Es wird also die p-ständige Nitrogruppe eliminiert. Sonstige Untersuchungen, die zur Gewinnung wohlcharakterisierter Stoffe führten, liegen unseres Wissens nicht vor. Bei der Durchsicht der Literatur haben wir nur Angaben von *R. Pummerer*³ gefunden, der bei der Einwirkung von *Bleidioxid in Eisessig* auf Phenol braune, anscheinend hochmolekulare Produkte erhielt, die durch Alkalien oder Säuren weiter polymerisiert werden. Eine genauere Charakterisierung der erhaltenen Stoffe wurde nicht erreicht.

¹ J. chem. Soc. London 1931 1851.

² J. chem. Soc. London 1934 679.

³ Chem. Zbl. 1921 IV 1014; 1923 II 256 1000.

Bei der Einwirkung eines *Überschusses von Bleitetraacetat* in Eisessig bei Zimmertemperatur auf die Phenole tritt nach unseren Versuchen in den *meisten Fällen Reaktion ein*. Äther oder Acetylderivate werden, wie Versuche am Anisol, Acetylphenol oder Resorcindimethyläther zeigten, nicht angegriffen.

Die freien oder alkylsubstituierten Phenole lassen sich nach der in 36 Stdn. bei Zimmertemperatur verbrauchten Menge Bleitetraacetat, die wir im folgenden in Äquivalenten CH_3COO angeben, in *zwei große Klassen* einteilen. Zu der *ersten* gehören die *Monophenole*, die maximal fünf Äquivalente CH_3COO verbrauchen. In die *zweite Klasse* sind die *zwei- oder höherwertigen Phenole* einzuordnen, deren Verbrauch über fünf Äquivalenten CH_3COO liegt. Eine Ausnahme macht nur das Hydrochinon.

Aber auch innerhalb dieser beiden Klassen ist der *Verbrauch* von der Konstitution stark abhängig, und zwar ist bei den Monophenolen die *Substitution durch Alkylreste an den o- und p-Stellungen* zur phenolischen Hydroxylgruppe für die verbrauchte Menge an Oxydationsmittel maßgebend. Tabelle 1 faßt die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 1.

Substanz	2	3	4
2,4,6-Trimethylphenol.....	2,1	0	1
2,4-Dimethylphenol.....	2,4	0	2
2,6-Dimethylphenol.....	2,6	0,3	
2-Methylphenol	2,8	0,3	3
2,3-Dimethylphenol	2,9	0,2	
2,5-Dimethylphenol	3,0	0,5	
2-Isopropyl-5-methylphenol ..	3,2	0,4	
2-n-Propylphenol.....	2,9	0,2	
2,3,5-Trimethylphenol	2,8	0,1	
4-Methylphenol	3,9	0,6	4
3,4-Dimethylphenol	3,7	0,5	
4-n-Butylphenol	4,0	0,5	
4-n-Propylphenol.....	4,1	0,5	
Phenol.....	4,5	1,5	5
3-Methylphenol	4,7	0,9	
3-Äthylphenol	4,4	1,0	
3,5-Dimethylphenol	4,6	0,7	
3-Methyl-5-äthylphenol	4,9	0,5	

Spalte 2: Bleitetraacetatverbrauch nach 36 Stdn.
Einwirkung in Äquiv. CH_3COO .

Spalte 3: Unterschied im Bleitetraacetatverbrauch
nach 3 Min. und 36 Stdn. (Δ -Wert).

Spalte 4: Untergruppe.

Der Verbrauch liegt bei *zwei Äquivalenten* CH_3COO , wenn 2,4,6-trialkylierte Phenole der Reaktion unterworfen werden. Ist eine o- oder p-Stellung zur OH-Gruppe frei, erhöht sich der Acetylverbrauch und liegt um *zweieinhalb Äquivalente*. Sind von den maßgebenden drei Stellungen zwei frei, zeigt sich ein Unterschied: wenn eine o- und p-Stellung unbesetzt ist, wird ein Verbrauch um *drei Äquivalente* CH_3COO gemessen, wenn die beiden o-Stellungen frei sind, steigt der Verbrauch auf *zirka vier Äquivalente*. Sind endlich die beiden o- und die p-Stellung frei, so liegt der Verbrauch zwischen *vier und fünf Äquivalenten* CH_3COO . Wie diese Angaben zeigen, läßt innerhalb der fünf Untergruppen der

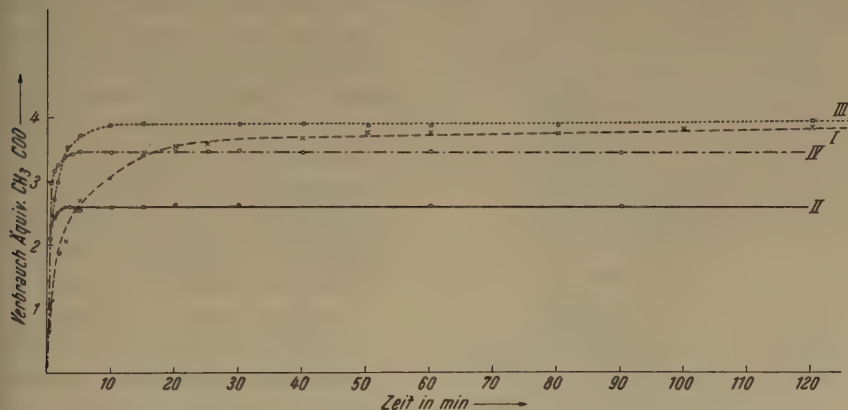


Abb. 1. I...Phenol (5)*; II...o-Kresol (3)*; III...m-Kresol (5)*; IV...p-Kresol (4)*.

* Die (Zahlen) geben die Untergruppen an.

Klasse I die Konstanz des Reagensverbrauches zu wünschen übrig. Ob die beobachteten Unterschiede im Bleitetraacetatverbrauch durch die noch bestehenden konstitutionellen Unterschiede bedingt sind, bleibt zunächst noch unbestimmt. Es wäre auch möglich, daß sie durch die Methode der Messung des Bleitetraacetatverbrauches bedingt sind. Wegen der Unbeständigkeit des Reagens in Eisessig muß neben der eigentlichen Probe noch eine Blindprobe titriert werden. Da immer mit einem Überschuß von Bleitetraacetat gearbeitet wurde, ist es denkbar, daß die Zersetzung des Reagens in der Probelösung noch von den gebildeten Reaktionsprodukten abhängt und ein anderes Ausmaß annimmt als in der reinen Reagenslösung. Aber die Unterschiede im Verbrauch sind groß genug, um mit Sicherheit angeben zu können, ob ein Monophenol z. B. der Untergruppe 3 oder 5 angehört.

Der Verbrauch an Bleitetraacetat erfolgt anfangs sehr rasch, später wesentlich langsamer. Es zeigt sich aber bei den verschiedenen Phenolen ein Unterschied. Bei manchen ist die Reaktion nach sehr kurzer Zeit

beendet, bei anderen geht sie nach einem anfänglich sehr raschen Verbrauch an Bleitetraacetat langsam weiter. Man muß dies auf langsam verlaufende Nebenreaktionen zurückführen. In Tabelle 1 bedeuten die bei den einzelnen Phenolen angegebenen Δ -Werte den Unterschied im Bleitetraacetatverbrauch nach 3 Min. und 36 Std. In Abb. 1 sind die Zeit-Umsatz-Kurven für vier einfachere Phenole angegeben. Die Kurven

Tabelle 2.

Substanz	2	3
2-Methylphenol	2,8 (22) 3,0 (46) 3,3 (71)	2,8
4-Methylphenol	3,6 (21) 3,8 (51) 4,2 (71)	3,9
2,6-Dimethylphenol..	3,0 (30) 3,1 (70)	2,6
Phenol	3,6 (24) 3,6 (43)	4,5
3-Methylphenol	4,0 (29) 4,3 (71)	4,7
3,5-Dimethylphenol..	5,0 (30) 5,0 (70)	4,6

Spalte 2: Verbrauch an Bleitetraacetat in Äquiv. CH_3COO in Benzollösung nach (Std.).

Spalte 3: Verbrauch an Bleitetraacetat in Äquiv. CH_3COO in Eisessig (Werte der Tabelle 1).

Wie wir aber in einer späteren Arbeit zeigen werden, sind die *Reaktionsprodukte*, die in Benzollösung erhalten werden, von den in Eisessig gewonnenen *verschieden*.

Von den Oxyverbindungen kondensierter aromatischer Ringsysteme wurden α - und β -Naphthol untersucht. Zwischen beiden zeigt sich ebenfalls ein deutlicher Unterschied im Bleitetraacetatverbrauch. Beim α -Isomeren liegt er bei 4,6 Äquivalenten, entspricht also dem des Phenols. Wenn man aber rein formal für den Verbrauch an Bleitetraacetat die Zahl der zur phenolischen OH-Gruppe freien o- und p-Stellungen im α -Naphthol als maßgebend ansehen wollte, würde ein solcher von nur drei Äquivalenten zu erwarten sein. Mit einer derartigen Betrachtung

für Phenol und m-Kresol zeigen einen langsamen Anstieg, während für das p- und o-Kresol der Verbrauch nach 5 Min. und 2 Std. praktisch konstant bleibt. In den verschiedenen Untergruppen sind die Δ -Werte verschieden: In der Untergruppe 1 und 2 liegen sie zwischen 0 und 0,3 Äquivalenten, in der Untergruppe 3 bei zirka 0,3, in der Untergruppe 4 bei zirka 0,5. Am größten ist die Differenz mit 0,5 bis 1 Äquivalent in der Untergruppe 5.

Für einige der bisher angeführten Phenole wurde der *Bleitetraacetatverbrauch auch in Benzol* bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 2 enthalten. Es sind also im allgemeinen, vom Phenol und 3-Methylphenol abgesehen, keine großen Unterschiede im Verbrauch des Reagens festzustellen. Auch für die Geschwindigkeit der Reaktion gilt das gleiche.

kommt man also zweifellos nicht durch, was auch durch das Verhalten des β -Naphthols, das zwei freie o-Stellungen enthält, bestätigt wird. Es verbraucht 5,7 Äquivalente, während nur ein Verbrauch von vier Äquivalenten zu erwarten wäre.

Auch bei den von uns untersuchten *Oxyhydrinden* zeigen sich Unterschiede im beobachteten Bleitetraacetatverbrauch. Das 4-Oxyhydrinden, das eine freie o- und p-Stellung trägt, verbraucht 2,3 Äquivalente Bleitetraacetat; wenn man es mit dem 2,3-Dimethylphenol vergleicht, wäre ein Verbrauch von drei Äquivalenten CH_3COO zu erwarten. Das 5-Oxyhydrinden verbraucht 3,6 Äquivalente; hier stimmt der Verbrauch überein mit dem des 3,4-Dimethylphenols.

Im Zusammenhang mit den Phenolen haben wir auch einige *aromatische Amine* der Einwirkung von Bleitetraacetat unterworfen. Tabelle 3 gibt die Ergebnisse wieder. Während bei einigen Aminen der Bleitetraacetatverbrauch mit dem der entsprechenden Phenole gut übereinstimmt, zeigt sich bei anderen ein beträchtlicher Unterschied, den wir gegenwärtig nicht erklären können. Ähnliche, noch nicht erklärbare Unterschiede im Bleitetraacetatverbrauch zeigen sich auch zwischen den *Phenolen*, die einerseits Alkylgruppen, andererseits *Halogen*, *Nitro-* oder *Carboxylgruppen* tragen. Tabelle 4 enthält die entsprechenden Ergebnisse. Besonders auffällig ist, daß die Nitrophenole überhaupt nicht angegriffen werden. Zweifellos hängt diese Tatsache mit dem Reaktionsmecha-

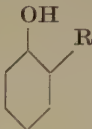
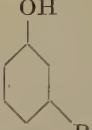
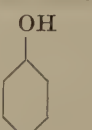
Tabelle 3.

Substanz	2	3
Anilin	4,7	4,5
2-Methylanilin	5,0	2,8
3-Methylanilin	4,7	4,7
4-Methylanilin	3,5	3,9
2,4,6-Trimethylanilin ...	3,7	2,1
3,4-Dimethylanilin	2,8	3,7
α -Naphthylamin	4,5	4,6
β -Naphthylamin	4,8	5,7

Spalte 2: Bleitetraacetatverbrauch in Äquiv. CH_3COO nach 36 Stdn. (Eisessiglösung).

Spalte 3: Verbrauch in Äquiv. CH_3COO der entsprechenden Phenole (Werte der Tabelle 1).

Tabelle 4.

Substanz	2
	R = CH_3 2,8 R = Cl 3,8 R = NO_2 0 R = COOH .. 0
	R = CH_3 4,7 R = Cl 2,9 R = NO_2 0 R = COOH .. 3,5
	R = CH_3 3,9 R = Cl 3,5 R = NO_2 0 R = COOH .. 0,7

Spalte 2: Bleitetraacetatverbrauch in Äquiv. CH_3COO nach 36 Stdn. (Eisessiglösung).

nismus zusammen; auf ihn hoffen wir in einer späteren Arbeit eingehen zu können. Die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole verläuft jedenfalls ganz anders als die der Perjodsäure, über die *D. E. Pennington*

Tabelle 5.

Substanz	2	3
1,4-Dioxybenzol	2,0 (1) 2,2 (2)	
1,4-Dioxy-2,5-dimethylbenzol .	2,0 (1)	
1,3-Dioxy-2,4-dimethylbenzol .	4,4 (0,05) 4,9 (36)	
1,2-Dioxy-4-methylbenzol	2,2 (0,05) 5,5 (36)	
1-Oxy-2-methoxybenzol	2,7 (0,05) 5,9 (36)	
1,3-Dioxy-2-äthylbenzol	5,1 (0,05) 7,2 (36)	
1,3-Dioxy-4-äthylbenzol	5,1 (0,05) 7,5 (36)	
1,3-Dioxy-2-methylbenzol	5,5 (0,05) 7,9 (24) 8,2 (36)	4,2 (1) 5,1 (35)
1,3-Dioxybenzol	7,0 (0,05) 9,3 (36)	
Pyrogallol	7,6 (0,05) 9,8 (36)	2,1 (22) 2,2 (118)
1,2-Dioxybenzol	3,5 (0,05) 3,6 (3) 9,2 (18) 12,4 (45)	3,7 (22) 4,4 (53) 5,0 (172)
Phloroglucin	8,1 (0,1) 11,0 (36)	1,7 (24) 2,7 (124)

Spalte 2: Verbrauch an Bleitetraacetat in Äquiv. CH_3COO in Eisessig nach (Std.).

Spalte 3: Verbrauch an Bleitetraacetat in Äquiv. CH_3COO in Benzol nach (Std.).

und *D. M. Ritter*⁴ berichtet haben. Von diesem Reagens wird z. B. Phenol überhaupt nicht angegriffen, während p-Kresol pro Mol 0,1 Mol Perjodsäure verbraucht.

Der Bleitetraacetatverbrauch der *mehrwertigen Phenole* ist sehr unterschiedlich und bis auf die Verbindungen der Hydrochinongruppe lassen sich noch keine Regelmäßigkeiten erkennen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 enthalten. Das Hydrochinon ergibt in praktisch quantitativer Ausbeute, wie entsprechende Versuche zeigten, p-Benzochinon. Die Oxydation der anderen mehrwertigen Phenole verläuft aber viel kompli-

⁴ J. Amer. chem. Soc. 69, 187 (1947).

zierter. Eigentümlich sind die *Zeit-Umsatz-Kurven*, die in Abb. 2 und 3 für einige mehrwertige Phenole enthalten sind. Bei fast allen zeigt sich ein anfänglich sehr rascher Verbrauch von Bleitetraacetat, dem ein

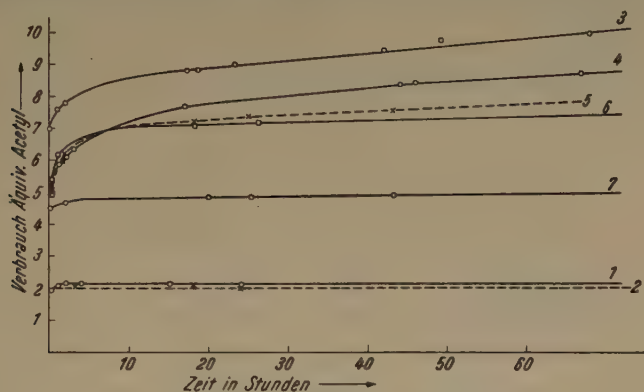


Abb. 2. Hydrochinon- und Resorcinderivate.

- | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| 1...1,4-Dioxybenzol; | 5...1,3-Dioxy-4-äthylbenzol |
| 2...1,4-Dioxy-2,5-dimethylbenzol; | 6...1,3-Dioxy-2-äthylbenzol |
| 3...1,3-Dioxybenzol; | 7...1,3-Dioxy-2,4-dimethylbenzol |
| 4...1,3-Dioxy-2-methylbenzol | |

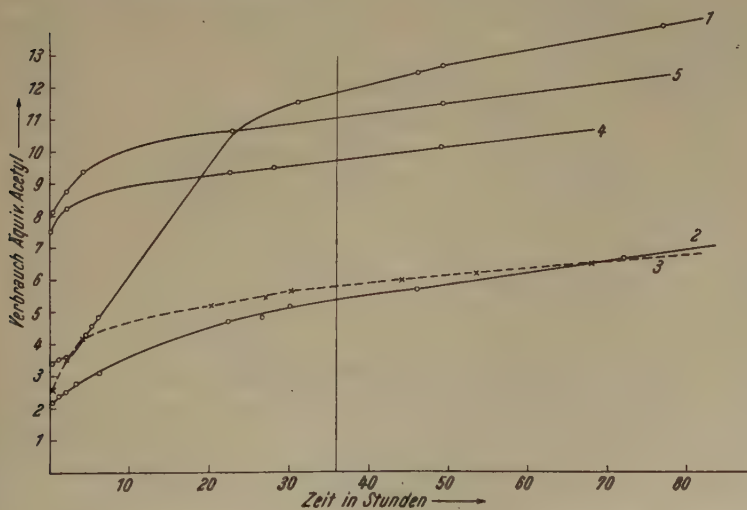


Abb. 3.

- | | |
|-----------------------|------------------|
| 1...Brenzkatechin | 4...Pyrogallol |
| 2...Homobrenzkatechin | 5...Phloroglucin |
| 3...Guajakol | |

langsamerer folgt. Beim Brenzkatechin tritt nach einem Verbrauch von 3,7 Äquivalenten ein Stillstand im Reagensverbrauch ein, der dann weiter ansteigt. Das Homobrenzkatechin zeigt ein anderes Verhalten;

nach 36 Stdn. sind erst 5,5 Äquivalente verbraucht. Sehr hoch liegt auch der Reagensverbrauch beim Phloroglucin und Pyrogallol. Bei diesen Phenolen ist es von Interesse, daß in Benzol wesentlich weniger Bleitetraacetat verbraucht wird, wie aus den Zahlen der Tabelle 5 hervorgeht. Die Einwirkung von Perjodsäure auf mehrwertige Phenole ergibt nach den Versuchen von *D. E. Pennington* und *D. M. Ritter*⁴ ein ganz anderes Bild, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Tabelle 6.

Substanz	Verbrauch	Mol Perjodsäure
		Mol Phenol
Resorcin		0,5—1
Phloroglucin		0,5
Hydrochinon		1,1
Brenzkatechin . . .		3,7

Versuche zur Isolierung der Reaktionsprodukte sind im Gange und in den folgenden Arbeiten werden wir darüber berichten.

Experimenteller Teil.

Die zu den Versuchen benötigten Substanzen wurden vor der Reaktion zur Schmelzpunktskonstanz gereinigt bzw. einer sorgfältigen Fraktionierung unterworfen.

Der Eisessig wurde über CrO_3 gekocht und durch fraktionierte Destillation in einer Kolonne wasserfrei gemacht.

Das Bleitetraacetat wurde nach den Angaben in *L. F. Fieser*, „Experiments in Organic Chemistry“ (New York 1941), S. 436, dargestellt.

Die eigentliche Reaktion wurde immer in folgender Weise durchgeführt: Zur Einwaage des Phenols (0,001 Mol) wurden im Schliffkolben 4 ml (meistens 100 ml) Eisessiglösung, die in bezug auf Bleitetraacetat 1/20 molar war, zugegeben. Die Substanzen gingen rasch in Lösung. 3 bis 5 Min. nach Vereinigung der Reaktionspartner wurde der Lösung, die in allen Fällen, in denen eine Reaktion eintrat, gelbe bis braune Färbung annahm, eine Probe von 2 ml entnommen. Diese verdünnten wir mit 20 ml Wasser und setzten 5 ml einer Lösung, die 20 g KJ und 200 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ im Liter enthielt, zu. Das vom nichtverbrauchten Tetraacetat in Freiheit gesetzte Jod wurde mit n/30 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert (V_1). Auf die gleiche Weise wurde bei jeder Bestimmung 2 ml der reinen Bleitetraacetatlösung titriert (V_2). Die Differenz $V_2 - V_1 = \Delta V$ entspricht der bei der Reaktion verbrauchten Bleitetraacetatmenge. Die verbrauchten Äquivalente CH_3COO berechnen sich nach:

$$\text{Äquivalent } \text{CH}_3\text{COO} = \frac{\Delta V \cdot M \cdot A}{2 \cdot 30 \cdot E}, \text{ wobei } M \text{ das Molekulargewicht des Phenols, } E \text{ die Einwaage und } A \text{ die Anzahl ml der zur Oxydation verwendeten 1/20 molaren Bleitetraacetatlösung bedeutet. Bei den Oxydationsversuchen in Benzol wurde die Substanz wie oben in m/20 Lösung von Bleitetraacetat in absol. thiophenfreiem Benzol gelöst. Zur Titration wurden 2 ml der Lösung mit zirka 20 ml Wasser, 2 ml einer 10\%igen KJ-Lösung und 5 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit n/30 } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung titriert und die Berechnung wie oben ausgeführt.}$$

Synthese von Visnagin.¹

II. Mitteilung über Furochromone².

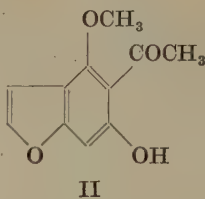
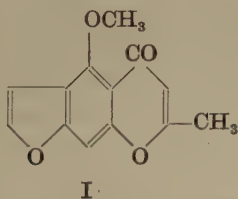
Von

W. Gruber und K. Horváth.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 3. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1950.)

Aus den Samen von Ammi Visnaga wurden bisher folgende Inhaltsstoffe isoliert und in ihrer Konstitution sichergestellt: Khellin, Visnagin und Chellolglucosid. Alle sind Abkömmlinge des linearen 2-Methylfurochromons. Während der Hauptinhaltsstoff Khellin in jüngster Zeit synthetisiert wurde^{3, 4, 5}, gelang die Totalsynthese von Visnagin I bisher noch nicht. Nur aus dem Alkalispaltprodukt, dem Visnaginon II konnte eine Resynthese durchgeführt werden^{6, 7}.



Wir hatten schon seit längerer Zeit die Totalsynthese von Visnagin in Angriff genommen und versuchten auf den verschiedensten Wegen

¹ Kurze Mitteilung in Mh. Chem. 80, 874 (1949).

² Als I. Mitteilung zählen wir die Arbeit „Synthese von Isovisnagin“ Mh. Chem. 80, 563 (1949).

³ Shreerama Murti und T. R. Seshadri, Proc. Indian Acad. Sci., 30 A, 107 (1949).

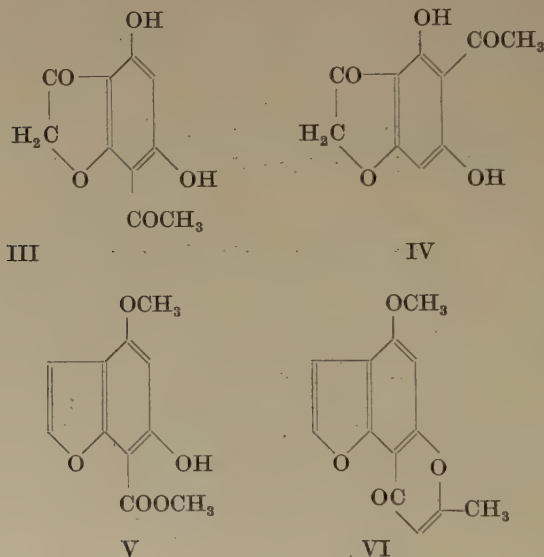
⁴ R. A. Baxter, G. R. Ramage und J. A. Timson, J. chem. Soc. London 1949, 30.

⁵ J. R. Clarke und A. Robertson, J. chem. Soc. London 1949, 302.

⁶ W. Gruber und F. E. Hoyos, Mh. Chem. 78, 417 (1948).

⁷ J. R. Clarke, G. Glaser und A. Robertson, J. chem. Soc. London 1948, 2260.

entweder zuerst den Furanring aufzubauen und dann den γ -Pyronring anzuschließen oder umgekehrt. Die Versuche verliefen jedoch erfolglos. Schließlich wählten wir die C-Acetylcumaranone III und IV als Ausgangsmaterial, die durch Einwirkung von Chloracetonitril auf Phloracetophenon nach Hösch entstehen⁸.

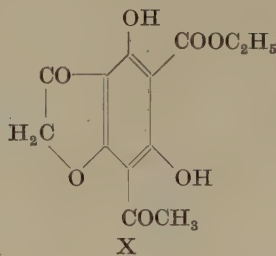
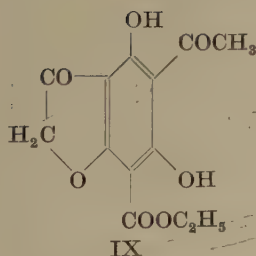
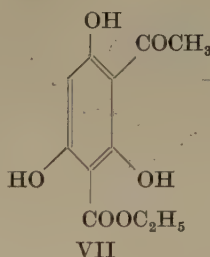
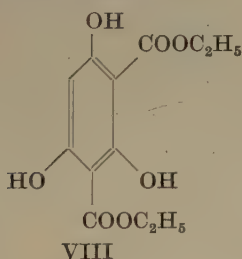


Zur Überführung des Dihydrofuranonringes in den Furanring hat sich hier, wie in allen anderen Fällen, der Weg der „erschöpfenden Acetylierung“ bestens bewährt. Hierbei wird das Enolacetat dargestellt, die dadurch erzeugte Doppelbindung aushydriert und durch Destillation ein Mol Essigsäure abgespalten. Die Durchführung dieser Reaktionsfolge an dem Hauptreaktionsprodukt aus Phloracetophenon ergab die Konstitution III, was wir zur Synthese eines Visnaginisomeren, des Isovisnagins VI, verwendet haben⁹. Das zweite Isomere IV entstand aber in so geringer Menge, daß damals nähere Untersuchungen nicht mehr ausgeführt werden konnten. Im Zuge dieser synthetischen Arbeiten hatten wir auch den Methylester V in Händen, der durch Alkalispaltung des 3-Acetylisovisnagins und nachfolgende Veresterung mit Diazomethan entstand. War uns schon vorher die leichte Decarboxylierbarkeit der 7-ständigen Carboxylgruppe aufgefallen, so hofften wir, daß sich nun an V eine Acetylgruppe nach Hösch einführen ließe. Leider kam jedoch nur Ausgangsmaterial zurück.

⁸ W. Gruber und F. Traub, Mh. Chem. 77, 414 (1947).

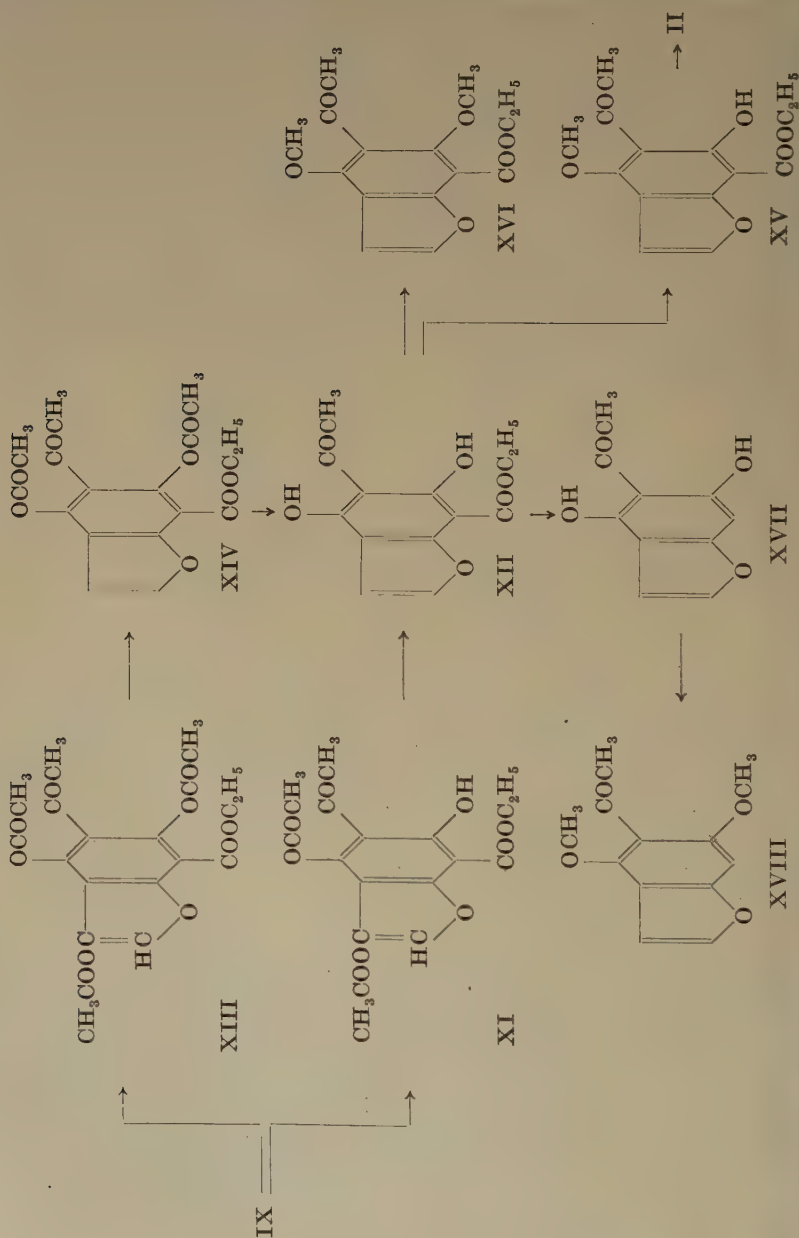
⁹ W. Gruber und K. Horváth, Mh. Chem. 80, 563 (1949).

Wir suchten nun ein Ausgangsmaterial, in dem Acetyl- und Carboxylgruppe vorgegeben waren und fanden dieses im Phloracetophenoncarbonsäureester VII. Die gute Ausbeute der modifizierten *Höschschen* Reaktion am Phloroglucindicarbonsäureester VIII⁸ ließ uns auch hier ein positives Ausfallen der Reaktion erwarten. Tatsächlich erhielten wir ein Produkt vom Schmp. 193 bis 195°, das die geforderte Zusammensetzung hatte. Durch langwierige fraktionierte Kristallisation konnten wir nachweisen, daß nur ein Reaktionsprodukt gebildet wurde, während theoretisch die Verbindungen IX und X in Betracht zu ziehen sind. Die Konstitution der Substanz ließ sich schon in diesem Stadium leicht klären. Nach alkalischer Verseifung und Ansäuern war die Carbäthoxygruppe abgespalten und wir erhielten ein Cumaranon vom Schmp. 248 bis 251°, welches mit dem zweiten Isomeren IV, dessen Schmp. von 231 bis 234° durch weiteres Umlösen aus Benzol-Methanol auf 247 bis 250° gebracht werden konnte, identisch war. Somit ergab sich für unser Reaktionsprodukt eindeutig Formel IX.



Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid am Wasserbad ergab in schlechten Ausbeuten ein Diacetylderivat, für das wir ohne strengen Beweis Formel XI vorschlugen¹. Nach katalytischer Hydrierung und Destillation entstand unter Abspaltung einer Acetylgruppe das Diphenol XII. Die schlechte Reproduzierbarkeit dieser katalytischen Hydrierung, die aus noch nicht geklärten Gründen ganz außerordentlich von der Aktivität des Katalysators abhängt, veranlaßte uns zu versuchen, ob sich auch ein Triacetat XIII erhalten läßt. Dieses entstand in mäßigen Ausbeuten beim längeren Kochen von IX mit Essigsäureanhydrid und

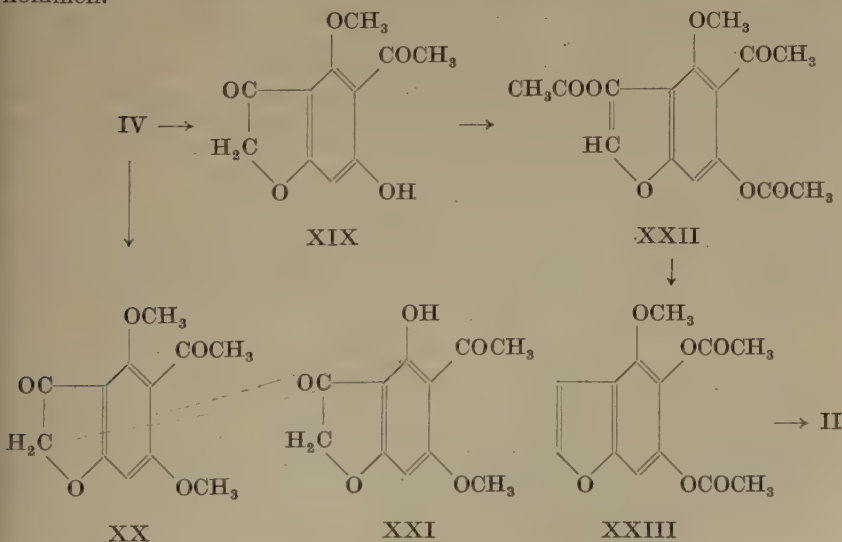
Acetylchlorid und war der katalytischen Hydrierung nunmehr leicht zugänglich. Da das entstandene Diacetat XIV nur schlecht destillierbar war, haben wir mit HCl 1:1 wieder zum Diphenol XII verseift.



Bei der schonenden Methylierung von XII mit Diazomethan entstand neben wenig Dimethyläther XVI in der Hauptsache ein Monomethyläther, für den sich Formel XV ergab, denn bei der alkalischen Verseifung war nach dem Ansäuern die 7-ständige Carbäthoxygruppe abgespalten und wir erhielten Visnaginon II vom Schmp. 110 bis 112°, das mit dem natürlichen Produkt vom Schmp. 109 bis 111° nach Analyse, Schmelz- und Mischschmelzpunkt identisch war. Damit ist mit der vor kurzer Zeit veröffentlichten Resynthese von Visnagin^{6, 7} eine Totalsynthese durchgeführt worden.

Wir haben dann noch das Diphenol XII alkalisch verseift und erhielten hierbei unter Abspaltung der 7-ständigen Carbäthoxygruppe das Cumaron XVII. Diese nicht weiter gereinigte Verbindung gab bei der Methylierung nach *Claisen* mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in absolutem Aceton einen Dimethyläther, der mit dem aus natürlichen Visnaginon gewonnenen Visnaginonmethyläther XVIII nach Analyse, Schmelz- und Mischschmelzpunkt identisch war.

Durch die leichte Abspaltbarkeit der Carbäthoxygruppe am Cumaranon IX war nun auch das lineare Cumaranon IV bequem zugänglich geworden. Daraus konnten wir auf einem zweiten Weg zum Visnaginon II kommen.



Bei schonender Methylierung mit Diazomethan entstand neben dem Dimethyläther XX nur ein Monomethyläther, für den sich späterhin Formel XIX ergab. Das theoretisch zu erwartende Isomere XXI konnten wir trotz sorgfältigster Aufarbeitung nicht isolieren. Acetylierung mit Essigsäureanhydrid lieferte das Diacetylderivat XXII, aus dem nach

katalytischer Hydrierung und Destillation das Cumaron XXIII entstand, das bei der sauren Verseifung Visnaginon II ergab. Hiemit war gleichzeitig die Konstitution obigen Monomethyläthers zufolge Formel XX sichergestellt.

Die Resynthese von Visnagin haben wir analog den Angaben der englischen Autoren⁷ über das Diketon durchgeführt und erhielten ein Produkt vom Schmp. 144 bis 146°, das mit dem natürlichen Visnagin vom Schmp. 144 bis 145° nach Analyse, Schmelz- und Mischschmelzpunkt identisch war.

Experimenteller Teil.

Hörsche Reaktion am 4-Methoxy-6-oxy-7-cumaroncarbonsäureester V.

200 mg des Esters vom Schmp. 147 bis 149° wurden mit 0,5 ccm Acetonitril in 30 ccm absol. Äther gelöst und nach Zugabe von 1 g frisch geschmolzenem, fein gepulvertem ZnCl_2 3 Stdn. trockenes HCl -Gas eingeleitet. Nach 24 Stdn. Stehen wird wie üblich aufgearbeitet. Nach Destillation bei 0,005 Torr und 60 bis 80° Luftbad und Umlösen aus Methanol war der Schmp. bei 146 bis 148°. Mischprobe. Ausbeute 180 mg.

4,6-Dioxy-5-acetyl-7-cumaranoncarbonsäureäthylester IX.

4,70 g Phloracetophenoncarbonsäureäthylester wurden in insgesamt 125 ccm absol. Äther mit 2,15 g Chloracetonitril gelöst, eine ätherische Lösung von 6 g AlCl_3 und 4 g frisch geschmolzenem ZnCl_2 zugegeben und 4 Stdn. HCl -Gas eingeleitet. Man arbeitet nach 24 Stdn. Stehen wie üblich auf. Die Substanz ist nur sehr mühsam von einem, bei der Reaktion mit-entstandenen rotbraunen Harz abzutrennen. Nach oftmaligem Umlösen aus Benzol-Methanol erhält man lange, watteähnliche Nadeln vom Schmp. 193 bis 195°. Rote Reaktion mit FeCl_3 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7$. Ber. OC_2H_5 16,10. Gef. OC_2H_5 16,25.

Die gesammelten Mutterlaugen wurden eingeengt und immer wieder kristallisieren gelassen. Es kam nur die Verbindung vom Schmp. 193 bis 195° und rote Harze. Ausbeute an reinster Substanz 2,35 g.

4,6-Dioxy-5-acetylcumaranon IV.

500 mg obiges Cumaranon IX wurden mit 30 ccm 10%iger KOH unter N_2 -Durchleiten 1 Std. am siedenden Wasserbad verseift und in heiße 10%ige HCl gegossen. Nach Umlösen aus Benzol-Methanol erhält man Nadeln vom Schmp. 248 bis 251° (Zers.). Keine Depression im Mischschmp. mit 4,6-Dioxy-5-acetylcumaranon, dessen Schmp. durch weiteres Umlösen aus Benzol-Methanol auf 247 bis 250° gebracht wurde. Rote Reaktion mit FeCl_3 . Ausbeute 350 mg.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$. Ber. C 57,69, H 3,85. Gef. C 57,43, H 3,94.

3,4-Diacetoxy-6-oxy-5-acetyl-7-cumaroncarbonsäureäthylester XI.

9,30 g Cumaranon IX werden mit 100 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm Acetylchlorid 2 Stdn. am siedenden Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Die Acetylierungsmittel werden im Vak. vertrieben und der Rück-

stand aus Benzol-Methanol umgelöst. Nach oftmaligem Umlösen erhält man lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 156 bis 160°. Violettrote Reaktion mit FeCl_3 . Ausbeute 5,00 g.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_9$. Ber. OC_2H_5 12,39. Gef. OC_2H_5 12,23.

4,6-Dioxy-5-acetyl-7-cumaroncarbonsäureäthylester XII.

1,00 g Diacetat XI wurden in 200 ccm reinstem Eisessig mit Pt aus 545,6 mg PtO_2 (nach Adams) katalytisch hydriert. In 20 Min. waren 70 ccm Wasserstoff aufgenommen (ber. 65 ccm red.). Man filtriert vom Katalysator, destilliert den Eisessig im Vak. ab und destilliert den öligen Rückstand bei 0,01 Torr und 120 bis 130° Luftbad. Die Destillation geht unter starkem Schäumen vor sich. Das sofort kristallisierende Destillat wird aus Methanol umgelöst. Lange Nadeln vom Schmp. 132 bis 134°. Rote Reaktion mit FeCl_3 . Ausbeute 0,49 g.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. OC_2H_5 17,07. Gef. OC_2H_5 17,23.

3,4,6-Triacetoxy-5-acetyl-7-cumaroncarbonsäureäthylester XIII.

4,00 g Cumaranon IX, das 24 Stdn. bei 100° und 12 Torr getrocknet wurde, wird mit 50 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm Acetylchlorid 3 Stdn. unter Rückfluß und Feuchtigkeitsschluß zum Sieden erhitzt. Die Acetylierungsmittel werden im Vak. vertrieben und der Rückstand aus Methanol-Äther umgelöst. Kleine, weiße Nadeln vom Schmp. 121 bis 123°. Ausbeute 2,00 g.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$. Ber. OC_2H_5 11,09. Gef. OC_2H_5 10,93.

Hydrierung des Triacetates XIII.

1,00 g Triacetat wurden in 200 ccm Eisessig mit Pt aus 513,8 mg PtO_2 (nach Adams) katalytisch hydriert. In 8 Min. waren 66 ccm Wasserstoff (ber. 59 ccm red.) aufgenommen, ohne daß die Hydrierung zu Ende kommt. Man filtriert vom Katalysator und destilliert den Eisessig im Vak. ab. Das rückbleibende Öl ist nur schlecht und unter Verlusten destillierbar. Man trocknet bei 100° an der Pumpe und verseift mit 100 ccm HCl 1 : 1 $\frac{1}{2}$ Std. am siedenden Wasserbad. Nach Erkalten wird in Äther aufgenommen und bei 0,005 Torr und 100 bis 120° Luftbad destilliert. Nach Umlösen aus Methanol erhält man lange Nadeln vom Schmp. 134 bis 135°. Keine Depression im Mischschmp. mit dem Diphenol XII vom Schmp. 132 bis 134°. Ausbeute 0,46 g.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. OC_2H_5 17,07. Gef. OC_2H_5 17,23.

Methylierung mit Diazomethan.

200 mg Diphenol XII wurden mit 3 ccm absol. Methanol versetzt, mit einem Überschuß an ätherischer Diazomethanolösung übergossen und 2 Stdn. stehen gelassen. Man dampft bei 60° ab, nimmt in Äther auf und schüttelt solange mit 10%iger KOH aus, als sich die Lauge noch anfärbt. Nach Ansäuern und Destillation bei 0,005 Torr und 120 bis 140° Luftbad wird aus Methanol umgelöst. Lange, feine Nadeln vom Schmp. 153 bis 155°¹⁰. Rote Reaktion mit FeCl_3 . Ausbeute 130 mg (XV).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. Alkoxy-O 11,51. Gef. Alkoxy-O 11,10.

¹⁰ Der in der kurzen Mitteilung [Mh. Chem. 80, 874 (1949)] angegebene Schmp. von 96 bis 98° beruht auf einem bedauerlichen Irrtum.

Aus der ätherischen Lösung wurde der Dimethyläther nach Destillation bei 0,005 Torr und 110 bis 130° Luftbad isoliert. Öl. Ausbeute 10 mg (XVI).

$C_{15}H_{16}O_6$. Ber. Alkoxy-O 16,42. Gef. Alkoxy-O 16,12.

Visnaginon (II).

100 mg Monomethyläther XV wurden mit 20 ccm 10%iger KOH unter Durchleiten von Stickstoff 1 Std. am siedenden Wasserbad erhitzt und in heiße, 10%ige HCl eingegossen. Nach dem Erkalten wird ausgeäthert und bei 0,005 Torr und 100 bis 120° Luftbad destilliert. Nach Umlösen aus Methanol erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 110 bis 112°, die mit natürlichem Visnaginon vom Schmp. 109 bis 111° im Mischschmp. keine Depression ergeben. Grüne Reaktion mit $FeCl_3$. Ausbeute 35 mg.

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. OCH_3 15,06. Gef. OCH_3 15,13.

Visnaginonmethyläther (XVIII).

150 mg Diphenol XII wurden mit 20 ccm 10%iger KOH unter Stickstoffdurchleiten 30 Min. am siedenden Wasserbad verseift und in heiße, 10%ige HCl eingegossen. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und 24 Stdn. bei 100° und 12 Torr getrocknet. Die hellgelbe Substanz wog 100 mg und wurde ohne weitere Reinigung mit 60 mg reinstem Dimethylsulfat und 1 g frisch geglühtem Kaliumcarbonat in 10 ccm absol. Aceton 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man filtriert und wäscht gut mit Aceton aus. Der Rückstand der Acetonlösung wird mehrmals bei 0,01 Torr und 90 bis 110° Luftbad sublimiert und aus Methanol umgelöst. Derbe Kristalle vom Schmp. 134 bis 137°. Keine Depression im Mischschmp. mit Visnaginonmethyläther vom Schmp. 133 bis 135°. Ausbeute 55 mg.

$C_{12}H_{12}O_4$. Ber. OCH_3 28,12. Gef. OCH_3 27,83.

Methylierung von 4,6-Dioxy-5-acetylcumaranon IV.

4,12 g Cumaranon IV wurden mit 5 ccm absol. Methanol versetzt und mit einem Überschuß an ätherischer Diazomethanolösung übergossen. Nach 2 Stdn. ist die Stickstoffentwicklung zu Ende. Durch Ausschütteln mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung werden Spuren Ausgangsmaterial entfernt und hierauf der Monomethyläther mit 10%iger NaOH entzogen. Nach Ansäuern mit 10%iger HCl wird bei 0,005 Torr und 100 bis 120° Luftbad destilliert. Nach Umlösen aus Methanol erhält man lange Prismen vom Schmp. 130 bis 132°. Rote Reaktion mit $FeCl_3$. Sorgfältige Aufarbeitung der Mutterlaugen ergab nur diese eine Substanz und geringe Reste an untrennbaren Gemischen. Ausbeute 2,10 g (XIX).

$C_{11}H_{10}O_5$. Ber. OCH_3 13,95. Gef. OCH_3 14,05.

Der in der Ätherschicht befindliche Dimethyläther (XX) hatte nach Destillation bei 0,005 Torr und 110 bis 130° Luftbad und Umlösen aus Methanol den Schmp. 133 bis 135°. Starke Depression im Mischschmp. mit dem Monomethyläther XIX. Glänzende Prismen. Ausbeute 1,08 g.

$C_{12}H_{12}O_5$. Ber. OCH_3 25,65. Gef. OCH_3 25,77.

3,6-Diacetoxy-4-methoxy-5-acetylcumaron XXI.

1,80 g Monomethyläther XIX wurden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm Acetylchlorid 2 Stdn. unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß

gekocht. Die Acetylierungsmittel werden im Vak. vertrieben und der Rückstand aus Methanol umgelöst. Lange, glänzende Prismen vom Schmp. 105 bis 107°. Ausbeute 1,70 g.

$C_{15}H_{14}O_7$. Ber. OCH_3 10,13. Gef. OCH_3 10,21.

Hydrierung des Diacetats XXI.

1,67 g Diacetat wurden in 150 ccm Eisessig mit Pt aus 627,2 mg PtO_2 (nach Adams) katalytisch hydriert. In 9 Min. waren 146 ccm Wasserstoff aufgenommen (ber. 133 ccm red.), ohne daß die Hydrierung zu Ende kommt. Man filtriert vom Katalysator und vertreibt den Eisessig im Vak. Das zurückbleibende Öl wird 1 Std. bei 100° und 12 Torr getrocknet und dann mit 100 ccm HCl 1 : 1 $\frac{1}{2}$ Std. am siedenden Wasserbad verseift. Nach dem Erkalten wird in Äther aufgenommen und bei 0,005 Torr und 100 bis 120° Luftbad destilliert. Das hellgelbe Destillat hatte nach dem Umlösen aus Methanol den Schmp. 109 bis 111° und gab mit natürlichem Visnaginon vom Schmp. 109 bis 111° im Mischschmp. keine Depression. Grüne Reaktion mit $FeCl_3$. Ausbeute 550 mg.

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. OCH_3 15,06. Gef. OCH_3 15,29.

Visnagin (I).

Aus Visnaginon (II) über das Diketon vom Schmp. 80 bis 82° und Ringschluß. Aus Methanol derbe Kristalle vom Schmp. 144 bis 146°. Keine Depression im Mischschmp. mit natürlichem Visnagin vom Schmp. 144 bis 145°.

$C_{13}H_{10}O_4$. Ber. C 67,83, H 4,38, OCH_3 13,48.
Gef. C 67,67, H 4,44, OCH_3 13,47.

Synthese von Dihydrokevisin.

III. Mitteilung über Furochromone¹.

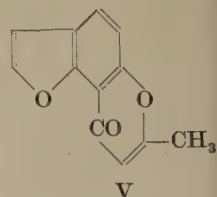
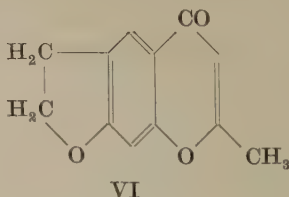
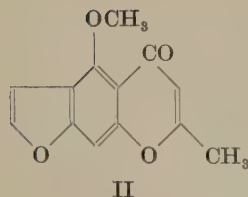
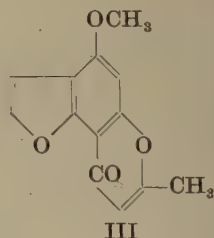
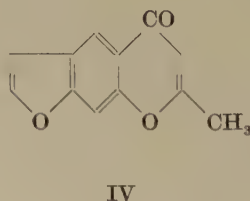
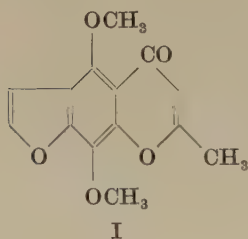
Von

W. Gruber und K. Horváth.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 27. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 27. April 1950.)

In Fortführung unserer synthetischen Arbeiten über Furochromone^{2,3,4} haben wir uns auch die Aufgabe gestellt, die einfachsten Vertreter dieser Körperklasse synthetisch zu erhalten. Von den sechs möglichen Isomeren seien die Verbindungen IV und V angegeben, die als Stammsubstanz von Khellin I und Visnagin II, bzw. Isovisnagin III aufgefaßt werden können.



¹ II. Mitteilung Mh. Chem. 81, 819 (1950).

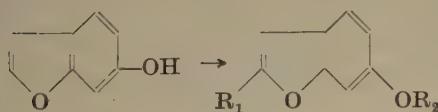
² W. Gruber und K. Horváth, Mh. Chem. 80, 563 (1949).

³ W. Gruber und K. Horváth, Mh. Chem. 80, 874 (1949).

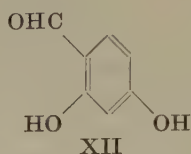
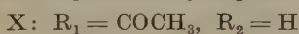
⁴ W. Gruber und K. Horváth, Mh. Chem. 81, 819 (1950).

Wir haben für IV den Namen *Kevisin* gewählt und konnten auf dem im folgenden skizzierten Weg die Dihydroverbindung VI synthetisch herstellen.

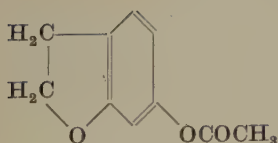
Unser Ausgangsmaterial war das gut zugängliche 6-Oxycumaron VII⁵, dessen Acetylderivat VIII uns zur Einführung einer Acetylgruppe geeignet erschien. Wir erhielten auch nach *Friedel-Crafts* ein Keton, dem wir vorerst die Konstitution IX zuschreiben. Nach Verseifung ergab sich ein Oxyketon X, das noch zur näheren Charakterisierung in den Methyläther XI übergeführt wurde. Durch Ozonabbau an X konnten wir die vorerst angenommene Konstitution einwandfrei sicherstellen. Wir erhielten β -Resorcyraldehyd XII, der nur unter Annahme von Formel X für das Ausgangsmaterial entstehen kann. Da auf diesem Wege der Furanring substituiert wurde, haben wir noch VIII der *Fries*-schen Umlagerung mit AlCl_3 in Nitrobenzol unterworfen und erhielten in sehr geringer Ausbeute wieder das Oxyketon X. Dieser Befund, daß bei der *Friesschen* Umlagerung ein Heteroring substituiert wird, wenn o- und p-Stellung zur Estergruppe unbesetzt sind, scheint verwunderlich. Er dürfte so zu erklären sein, daß unter der Wirkung des AlCl_3 die Acetylgruppe zum geringen Teil abgespalten wurde und dann nach *Friedl-Crafts* reagiert hat. Wir werden versuchen, für diesen unerwarteten Verlauf einer *Friesschen* Umlagerung bei Gelegenheit weiteres Tatsachenmaterial zu erbringen.



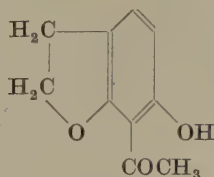
VII



XII

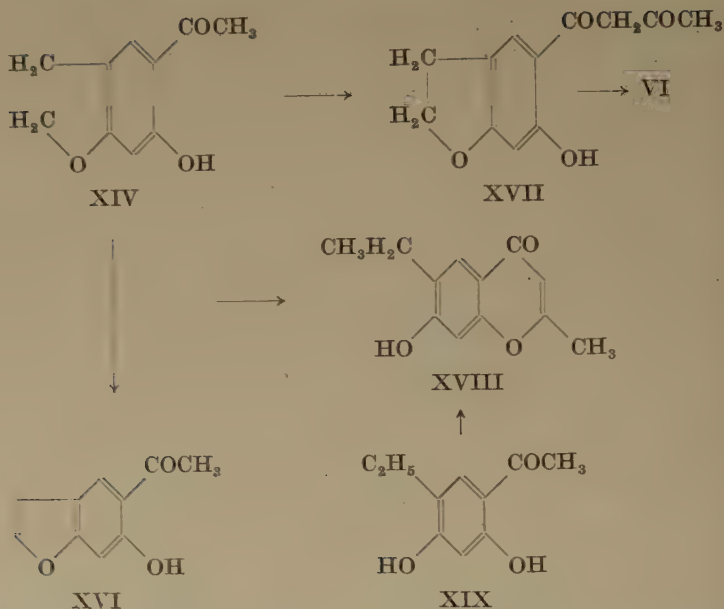


↓ XIII



XV

⁵ A. Sonn, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 97 (1925).

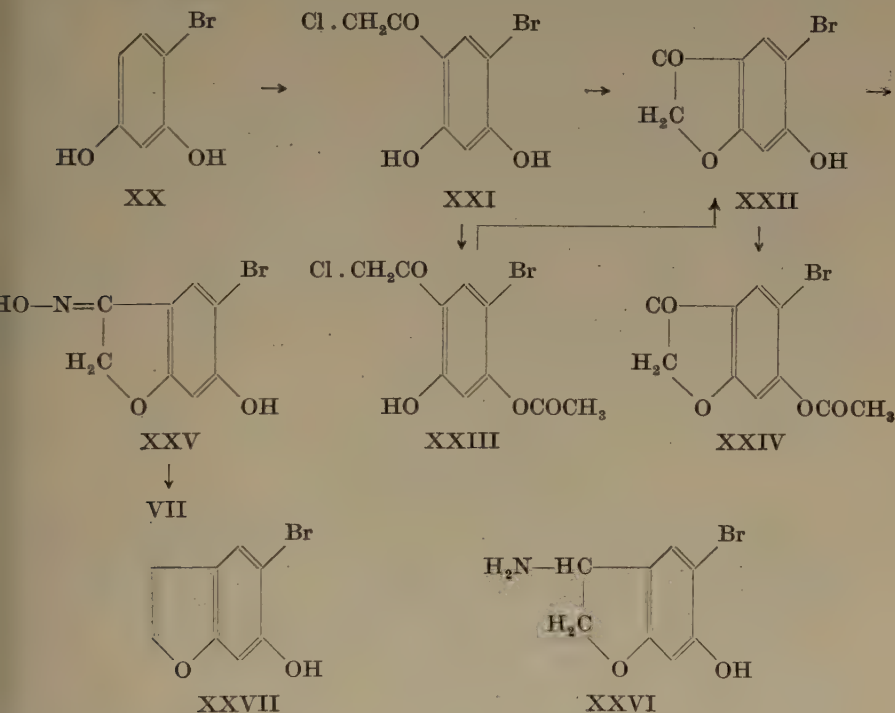


Nach diesen Ergebnissen wählten wir schließlich den Weg über das Cumaran XIII. Hier ergab die Friessche Umlagerung in mäßiger Ausbeute ein Oxyketon XIV. Die Entscheidung zwischen den möglichen Verbindungen XIV und XV konnten wir auf dieser Stufe nur aus Analogiegründen zufolge Formel XIV treffen⁶. Dehydrierung von XIV mit Pd bei 210° ergab in äußerst schlechter Ausbeute das Cumaron XVI. Substanzmangel hinderte uns, hier einen Ozonabbau durchzuführen. Aus XIV haben wir dann Dihydrokevisin VI vom Schmp. 165 bis 167° über das Diketon XVII und Ringschluß dargestellt. Bei der Dehydrierung von VI mit Pd bei 220° hofften wir Kevisin IV zu erhalten. Wir konnten jedoch IV nur spurenweise isolieren, während wir in ebenfalls geringer Ausbeute eine Verbindung vom Schmp. 209 bis 211° erhielten, welche mit dem 2-Methyl-6-äthyl-7-oxychromon XVIII identisch war. Hier wurde der Dihydrofuranring unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff bei der Dehydrierung aufgespalten. Für die Synthese von XVIII aus XIX können wir die Angaben von *Desai* und *Hamid*⁷ bestätigen, den Schmp. von XVIII fanden wir aber nach mehrmaligem Umlösen und Sublimieren bei 210 bis 212°, während diese Autoren 204° angeben. Hiermit ist die lineare Anellierung von XIV und damit VI sicher gestellt.

⁶ R. T. Foster und A. Robertson. J. chem. Soc. London 1948, 2254.

⁷ R. D. Desai und S. A. Hamid, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 6, 287 (1937).

Im Zusammenhang mit dieser Synthese wollten wir auch das 5-Brom-6-oxycumaron XXVII synthetisch erhalten und gingen hierzu vom 4-Bromresorcin XX aus⁸.



Höschsche Reaktion mit Chloracetonitril, Zinkchlorid in absol. Äther und HCl-Gas ergab ein ω-Chlorketon, dessen Konstitution wir schon in diesem Stadium sichern konnten. Die o-Stellung des neu eingetretenen Substituenten zu einer Hydroxylgruppe ergab sich durch Ringschluß zum Cumaranon XXII, wobei nur ein Produkt entstand. Während das ω-Chlorketon, ebenso wie dessen Monoacetylderivat XXIII, eine braunrote Färbung mit alkohol. FeCl₃-Lösung gibt, ist diese Reaktion bei Cumaranon XXII negativ. Bei der Verseifung von XXIII resultierte dann wieder ausschließlich XXII. Hiermit ist für unser ω-Chlorketon Formel XXI bewiesen. Bei der Acetylierung von XXII erhielten wir nur ein Monoacetylderivat XXIV, während XXII sehr leicht und glatt ein Oxim XXV gibt. XXII ist in diesen Reaktionen damit sehr ähnlich dem 6-Oxycumaron⁵. Bei der Reduktion des Oxims XXV in Alkohol mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung erwarteten wir

⁸ R. B. Sandin und R. A. McKee, Org. Synthesis 17, 23 (1937).

uns daher das Acetat des Amins XXVI, das beim Verkochen das 5-Brom-6-oxycumaron XXVII geben müßte. Wir erhielten aber in guter Ausbeute das 6-Oxycumaron VII, dessen Identität wir noch durch Darstellung des Acetylderivats VIII gesichert haben. Die erwartete Bromverbindung konnten wir nicht einmal spurenweise fassen. Um diesen Befund zu klären, haben wir die dem Oxim XXV äquimolekulare Menge 4-Bromresorcin unter genau den gleichen Bedingungen reduziert. Da eine Trennung von Resorcin und 4-Bromresorcin wenig Aussicht auf Erfolg hatte, haben wir das Destillat analysiert und aus den erhaltenen Bromwerten sowie der Ausbeute das Verhältnis von 4-Bromresorcin zu Resorcin berechnet. Wir fanden, daß 68,4% des Ausgangsmateriales unverändert zurückkamen. Da uns auch ähnliche Fälle bekannt sind, wo aromatisch gebundenes Halogen nicht oder nur teilweise mit Natriumamalgam reduziert wird^{9, 10, 11, 12}, müssen wir in unserem speziellen Falle dem Heterosystem eine beträchtliche auflockernde Wirkung auf das in 5-Stellung befindliche Halogen zuerkennen.

Experimenteller Teil.

6-Acetoxyumaron (VIII).

16,7 g 6-Oxycumaron werden mit 60 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. am siedenden Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Sdp. 137 bis 138° bei 14 Torr. Aus Äther-Petroläther lange Prismen vom Schmp. 42 bis 44°. Ausbeute 21,4 g.

$C_{10}H_8O_3$. Ber. $COCH_3$ 24,43. Gef. $COCH_3$ 24,30.

6-Acetoxy-2-acetylcumaron (IX).

10,00 g VIII wurden in 50 ccm reinstem CS_2 gelöst, 30 g $AlCl_3$ zugegeben und am siedenden Wasserbad eine Lösung von 9 g Acetylchlorid in 20 ccm CS_2 innerhalb 20 Min. unter Feuchtigkeitsausschluß zugetropft. Man erhitzt noch 2 Stdn. am siedenden Wasserbad und zersetzt nach weiteren 3 Stdn. mit 500 ccm 1 n HCl. Der Ätherauszug läßt sich bei 0,01 Torr und 110 bis 130° Luftbad destillieren und erstarrt sofort. Aus Äther-Methanol glänzende Prismen vom Schmp. 112 bis 114°. Ausbeute 2,45 g.

$C_{12}H_{10}O_4$. Ber. $COCH_3$ 19,73. Gef. $COCH_3$ 19,63.

p-Nitrophenylhydrazon. Aus Methanol lange, gelbe Prismen. Schmp. 231 bis 233° (Zers.).

$C_{18}H_{15}O_5N_4$. Ber. N 11,87. Gef. N 11,98.

⁹ S. Skraup und E. Schwamberger, Liebigs Ann. Chem. 462, 135 (1928).

¹⁰ W. E. Bachmann, J. org. Chemistry 3, 434 (1938).

¹¹ C. H. Shoppee, J. chem. Soc. London 1930, 968.

¹² Vgl. auch J. B. Shoosmith, A. C. Hetherington und R. H. Slater, J. chem. Soc. London 125, 1312 (1924).

6-Oxy-2-acetylcumaron (X).

2,41 g obiges Acetylderivat VIII werden mit 80 ccm 0,5 n NaOH 15 Min. am siedenden Wasserbad verseift und normal aufgearbeitet. Aus Methanol glänzende, derbe Prismen vom Schmp. 186 bis 188°. Ausbeute 1,80 g.

$C_{10}H_8O_3$. Ber. C 68,18, H 4,58. Gef. C 68,10, H 4,58.

Friessche Umlagerung an VIII.

2,50 g VIII werden mit 3 g fein gepulvertem $AlCl_3$ und 3 ccm Nitrobenzol 3 Stdn. bei 20° unter Feuchtigkeitsausschluß stehen gelassen. Man zersetzt mit 1 n HCl, erschöpft mit Äther und entzieht der Ätherschicht die umgelagerte Verbindung mit 2 n KOH. Nach Destillation bei 0,01 Torr und 130 bis 160° Luftbad wird mehrmals aus Äther-Petroläther und Methanol umgelöst. Schmp. 186 bis 188°. Keine Depression im Mischschmp. mit X vom Schmp. 186 bis 188°. Ausbeute 12 mg.

$C_{10}H_8O_3$. Ber. C 68,18, H 4,58. Gef. C 68,24, H 4,70.

6-Methoxy-2-acetylcumaron (XI).

Aus 150 mg X und insgesamt 20 ccm 10%iger KOH und 5 ccm Dimethylsulfat. Nach Destillation bei 0,01 Torr und 80 bis 90° Luftbad und Umlösen aus Äther-Petroläther war der Schmp. bei 97 bis 99°. Ausbeute 125 mg.

$C_{11}H_{10}O_3$. Ber. OCH_3 16,34. Gef. OCH_3 16,07.

Ozonabbau an X.

500 mg X wurden in 30 ccm absol. $CHCl_3$ gelöst und bei — 5° mit 2,00 l 4,2%igem Ozon behandelt. Das Lösungsmittel wird bei 20° im Vak. vertrieben und der Rückstand mit 0,5 g Zn-Staub, einer Spur Hydrochinon und $AgNO_3$ in 100 ccm Wasser 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Der Ätherauszug läßt sich bei 0,005 Torr destillieren. Die Fraktion unter 130° Luftbad wird aus Äther-Petroläther umgelöst und hat dann den Schmp. 133 bis 135°. Keine Depression im Mischschmp. mit β -Resorecylaldehyd XII vom Schmp. 134 bis 136°. Braunrote Reaktion mit $FeCl_3$. Ausbeute 120 mg.

6-Acetoxyumaran (XIII).

1,00 g VIII wurden in 100 ccm Eisessig mit 230,8 mg Pd katalytisch hydriert. Nach 85 Min. waren 138 ccm aufgenommen (ber. 139 ccm red.). Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man aus Methanol Prismen vom Schmp. 73 bis 75°. Ausbeute 1,00 g.

Friessche Umlagerung an XIII.

1,00 g Cumaran XIII wurden mit 2 g $AlCl_3$ feinst verrieben, mit 2 ccm Nitrobenzol angeteigt und 24 Stdn. bei 20° unter Feuchtigkeitsausschluß stehen gelassen. Man zersetzt mit 1 n HCl, erschöpft mit Äther und entzieht das Reaktionsprodukt mit 2 n KOH. Nach Destillation bei 0,005 Torr und 70 bis 80° Luftbad und Umlösen aus Äther-Petroläther war der Schmp. bei 107 bis 109°. Lange Prismen mit roter Reaktion mit $FeCl_3$. Ausbeute 0,43 g (XIV).

$C_{10}H_{10}O_3$. Ber. C 67,44, H 5,66. Gef. C 67,98, H 5,84.

Dehydrierung zum 6-Oxy-5-acetylcumaron XVI.

460 mg XIV wurden mit 500 mg Pd in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 6 Stdn. auf 200 bis 210° erhitzt. Man trennt vom Pd und destilliert bei 0,005 Torr und 90 bis 120° Luftbad. Das Destillat, ein glasiges Öl, wog 180 mg. Es wurde aus Benzol-Benzin an Al_2O_3 (Brockmann) chromatographiert. Die besonders im Ultraviolett gut sichtbare unterste Zone enthält das Cumaron. Nach Destillation und Umlösen aus Methanol Prismen vom Schmp. 98 bis 100°. Grüne Reaktion mit FeCl_3 . Ausbeute 30 mg.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 68,18, H 4,58. Gef. C 68,39, H 4,80.

6-Oxy-5-acetoacetylcumaron (XVII).

330 mg Oxyketon XIV wurden in 6 ccm Essigester gelöst und allmählich mit 450 mg Na in kleinen Portionen versetzt. Nach Aufhören der ersten heftigen Reaktion erwärmt man insgesamt 4 Stdn. am siedenden Wasserbad. Nach 1 Std. wurden noch 2 ccm Essigester und 100 mg Na zugegeben. Nach Zusatz von einigen Tropfen Methanol wird mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Nach Umlösen aus Methanol-Wasser war der Schmp. bei 140 bis 142°. Bräunliche Prismen mit grünbrauner Reaktion mit FeCl_3 . Ausbeute 210 mg.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 65,44, H 5,49. Gef. C 65,31, H 5,29.

Dihydrokevisin (VI).

200 mg Diketon XVII wurden mit 8 ccm Eisessig und 4 Tropfen konz. HCl 2 Min. unter Rückfluß gekocht, in kaltes Wasser gegossen und durch NaCl-Zusatz ausgefällt. Nach Umlösen aus Methanol und Sublimieren bei 0,005 Torr und 100 bis 120° Luftbad war der Schmp. bei 165 bis 167°. Kleine, weiße Nadeln. Ausbeute 130 mg.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 71,27, H 5,00. Gef. C 71,09, H 5,23.

Dehydrierung von Dihydrokevisin VI.

160 mg VI wurden mit 150 mg Pd 20 Min. auf 210 bis 220° erhitzt, vom Pd getrennt und nochmals auf die gleiche Art behandelt. Nach der chromatographischen Trennung an Al_2O_3 (Brockmann) erhält man in den untersten Zonen in der Hauptsache Ausgangsmaterial (Schmp. 165 bis 167°, Mischprobe). Die oberste Zone ergab nach Extraktion, Umlösen aus Methanol und Sublimieren bei 0,005 Torr und 100 bis 120° Luftbad derbe Prismen vom Schmp. 209 bis 211°. Keine Depression im Mischschmp. mit 2-Methyl-6-äthyl-7-oxychromon vom Schmp. 210 bis 212° (XVIII). Ausbeute 8 mg.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 70,56, H 5,92. Gef. C 70,42, H 5,96.

 ω -Chlor-5-bromresacetophenon (XXI).

10,00 g 4-Bromresorcin werden mit 7 g frisch geschmolzenem, fein gepulvertem ZnCl_2 und 7 g Chloracetonitril in 50 ccm absol. Äther gelöst und bis zur Sättigung HCl-Gas eingeleitet. Man arbeitet wie üblich auf und destilliert das auskristallisierte Produkt bei 0,005 Torr und 120 bis 130° Luftbad. Nach Umlösen aus Äther-Petroläther und Methanol-Wasser war der Schmp. bei 161 bis 162°. Lange, schwach braune Prismen mit braunroter

Reaktion mit FeCl_3 . Ausbeute 1,92 g. Die Substanz ist nur in ganz reinem Zustand längere Zeit ohne Zersetzung haltbar.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{ClBr}$. Ber. C 36,17, H 2,28. Gef. C 36,27, H 2,34.

5-Brom-6-oxycumaranon (XXII).

290 mg XXI wurden am siedenden Wasserbad in Äthanol mit einer äthanol. Lösung von 500 mg K-Acetat 30 Min. erhitzt und mit Wasser ausgefällt. Umlösen aus Methanol-Wasser und Sublimieren bei 0,01 Torr und 120 bis 130° Luftbad. Gelbliche, derbe Prismen vom Schmp. 231 bis 233° (Zers.). Ausbeute 250 mg.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{Br}$. Ber. C 41,92, H 2,18. Gef. C 41,75, H 2,19.

5-Brom-6-acetoxycumaranon (XXIV).

210 mg XXII wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 5 Tropfen Acetylchlorid 2 Stdn. am siedenden Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Die Acetylierungsmittel werden im Vak. vertrieben und der Rückstand bei 0,01 Torr und 130 bis 140° Luftbad destilliert. Nach Umlösen aus Äther-Petroläther war der Schmp. bei 92 bis 94°. Glänzende Nadeln. Ausbeute 220 mg.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}$. Ber. COCH_3 15,90. Gef. COCH_3 16,10.

5-Brom-4-acetoxy- ω -chlorresacetophenon (XXIII).

1,10 g XVI vom Schmp. 161 bis 162° wurden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 30 Min. am siedenden Wasserbad erhitzt und dann noch 1 Std. bei Raumtemp. stehen gelassen. Das Anhydrid wird im Vak. vertrieben und der ölige Rückstand bei 0,1 Torr und 140 bis 150° Luftbad destilliert. Aus Äther-Petroläther glänzende Nadeln vom Schmp. 110 bis 112°. Braunrote Reaktion mit FeCl_3 . Ausbeute 1,18 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{ClBr}$. Ber. C 39,05, H 2,62. Gef. C 38,89, H 2,63.

Verseifung von XXIII.

20 mg obiger Verbindung vom Schmp. 110 bis 112° wurden mit 2 ccm 1 n äthanol. KOH 5 Min. unter Rückfluß gekocht und normal aufgearbeitet. Nach Sublimieren bei 0,1 Torr und Umlösen aus Methanol-Wasser war der Schmp. bei 229 bis 231° (Zers.). Keine Depression im Mischschmp. mit XXII vom Schmp. 231 bis 233° (Zers.). Ausbeute 12 mg.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}$. Ber. C 41,92, H 2,18. Gef. C 41,82, H 2,18.

5-Brom-6-oxycumaranonoxim (XXV).

2,36 g Cumaranon XXII wurden, in 30 ccm Äthanol gelöst, mit einer konz. wäßr. Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 5 g frisch geschmolzenem, fein gepulvertem Na-Acetat versetzt und 5 Stdn. auf 50° erwärmt. Der Hauptteil des Alkohols wird im Vak. vertrieben und das Oxim mit Wasser ausgefällt. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol-Wasser kleine weiße Kristalle vom Schmp. 182 bis 183° (Zers.). Ausbeute 2,05 g.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{NBr}$. Ber. N 5,74. Gef. N 5,41.

Reduktion des Oxims XXV.

1,60 g Oxim wurden, in 30 cem Äthanol gelöst, mit 5 cem Eisessig versetzt und bei 50 bis 60° unter gutem Rühren mit 90 g 2½%igem Natriumamalgam innerhalb 1 Std. reduziert. Die Lösung muß immer schwach essigsauer sein. Man trennt vom Hg und dampft bei 12 Torr zur Trockene. Der Rückstand wird mit 70 cem 10%igem Ammoniak 30 Min. unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten gut ausgeäthert. Der Abdampfrückstand läßt sich bei 0,005 Torr und 60 bis 70° Luftbad destillieren und erstarrt zu Kristallen vom Schmp. 53 bis 56°. Keine Depression im Mischschmp. mit 6-Oxycumaron VII vom Schmp. 55 bis 57°. Ausbeute 630 mg (67%).

Acetat. Aus obigem mit Essigsäureanhydrid. Schmp. 41 bis 43°. Keine Depression im Mischschmp. mit 6-Acetoxyecumaron VIII vom Schmp. 42 bis 44°.

Reduktion von 4-Bromresorcin (XX).

1,25 g 4-Bromresorcin, die obigem Oxim äquimolekulare Menge (ber. Br. 42,30, gef. Br 41,96), wurden genau wie oben mit Natriumamalgam reduziert. Nach Destillation bei 0,005 Torr und 80 bis 100° Luftbad erhält man 1,05 g Destillat.

Gef. Br 33,07, 33,20.

Aus Ausbeute und den Analysenzahlen wurde das Verhältnis von 4-Bromresorcin zu Resorcin errechnet und zu 2,16:1 gefunden. Daraus ergibt sich, daß 68,4% 4-Bromresorcin unverändert blieben.

Die Mikroelementaranalysen wurden von Herrn Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Über Trametenolsäure.

[Aus *Trametes odorata* (Wulf.) Fr.]

Von

W. Gruber und G. Proske.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 27. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 27. April 1950.)

Der in Österreich in den Nadelwaldbeständen verbreitete Baumschwamm *Trametes odorata* (Wulf.) Fr., zu deutsch Fenchel-Porling, wächst auf alten Stümpfen von Tannen und Fichten. Sein Vorkommen beschränkt sich demgemäß auf die weniger kultivierten Waldbestände, er wird daher selten in der Umgebung Wiens, häufiger aber in den Alpentälern gefunden.

Das Ausgangsmaterial wurde von uns in der Umgebung von Bischofs-hofen (Land Salzburg) sowohl im Frühjahr als auch im Spätsommer gesammelt. Die Veranlassung, gerade in diesem Material nach Inhaltsstoffen zu suchen, war durch den Geruch und die auffallenden gelben bis tiefbraunen Farbstoffe gegeben. Der markante Geruch, der schon von einiger Entfernung wahrnehmbar ist, trägt diesem Baumschwamm nicht nur den Namen „*Trametes odorata*“ ein, er wird auch in einschlägigen elementaren Büchern^{1, 2} mit Fenchel-, Anis- oder Honigkuchenduft verglichen.

Unser Material wurde von Herrn Dozenten Dr. K. Lohwag (Hochschule für Bodenkultur in Wien) bestimmt³, so daß die Einheitlichkeit durch die charakteristischen Merkmale unbedingt gewährleistet ist.

Über Inhaltsstoffe von Baumschwämmen liegen bisher einige wenige Arbeiten vor, unter denen die von J. Zellner (Mh. Chem., 1919—1932) be-

¹ H. Jahn, Pilze rundum, S. 141. Hamburg: Parkverlag. 1949.

² A. Ricken, Vademecum für Pilzfreunde, S. 162. Leipzig: Verlag Quelle und Meyer. 1918.

³ Wir gestatten uns auch an dieser Stelle, Herrn Doz. Dr. K. Lohwag für seine Bemühungen unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

sonders genannt seien. *J. Zellner* und Mitarbeiter⁴ fanden in Materialien, die sie untersuchten, hauptsächlich Zucker, Fettsäuren, Gerbstoffe, Phlobaphene, Ergosterin und ähnliche Substanzen, die sie nicht näher definierten und mit dem Sammelnamen Pilzsterine belegten.

Standardwerke^{5, 6} und die oben erwähnten Pilzbücher^{1, 2} beschreiben *Trametes odorata* (*Wulf.*) *Fr.* wie folgt: Fruchtkörper anfangs rundlich birnenförmig, knollig erweitert, hinten sehr dick, bis 8 cm vom Holz abstehend, bis 15 cm breit, oberseitig höckerig und (konzentrisch) gefurcht, oft mehrere zu dicken Massen zusammengewachsen. Vorkommen auf alten Stümpfen von Tannen und Fichten (mehrjährig), zerstreut.

Substanz: erst rotfuchsig, zottig, dann braun bis schwarzbraun mit fuchsigem Rand, weichkorkig.

Porenschicht unterseitig gelbbraun bis zimtfuchsig, mittelweich, rund bis länglich, ziemlich tief (5 bis 6 mm). Geruch süßlich, nach Fenchel oder Anis, er ist noch jahrelang an aufbewahrten Stücken wahrnehmbar.

Wir extrahierten das zerriebene lufttrockene Material mit Äther und anschließend mit Äthanol. Die Äthanolfraktion enthielt nach qualitativer Probe nur Gerbstoffe und Phlobaphene und war tiefdunkelbraun gefärbt. Der rohe Ätherextrakt enthielt ein weißes amorphes Pulver und die „fuchsig-farbigen“ Anteile. Die Aufarbeitung des Ätherextraktes gestaltete sich äußerst schwierig, da Gallerten die übliche Trennung in saure und neutrale Anteile verhinderten. Unter Vernachlässigung aller anderen Inhaltsstoffe wurden daher vorläufig diese weißen amorphen Anteile durch Umlösen gereinigt. Der Schmp. war innerhalb von 20° unscharf (230 bis 250°), ließ noch nicht Rückschlüsse auf Einheitlichkeit zu, doch gelang es durch öfteres Umlösen aus Alkohol, die Substanz kristallin zu erhalten. Bis zu den ersten 10 bis 15 Fraktionen haftete ein gelblicher Farbstoff zäh an der Substanz. Erst unter Tierkohlezusatz konnte dieser beim Umkristallisieren entfernt werden. Nach mehrmaliger Umkristallisation konnten aus Alkohol farblose Nadeln erhalten werden. Der Schmp. von 259 bis 261° ließ sich auch durch weiteres Umkristallisieren nicht mehr erhöhen. Die Drehung war auch auf einen konstanten Wert von $[\alpha]_D = +47,27$ (Methanol) angestiegen. Die langen, seidigen Nadeln ließen sich, wie wir später feststellten, auch sehr langsam im Hochvakuum unzersetzt sublimieren. Sie gaben eine umgekehrte *Salkowskische* Sterinreaktion (Rotfärbung der Schwefelsäure) und aus den Analysenwerten ließ sich ein hydroaromatisches System vermuten, das auf die Summenformel $C_{30}H_{48}O_3$ ($\pm$ einer CH_2 -Gruppe, deren Wert in der Analysenfehlergrenze liegt) stimmt.

⁴ *N. Fröschl* und *J. Zellner*, Zur Kenntnis der Pilzharze. *Mh. Chem.* **53/54**, 146 (1929).

⁵ *E. Fries*, *Hymenomycetes Europaei*, S. 582 (unveränderter Nachdruck der Auflage 1874). Leipzig: Verlag Dr. Werner Klinkhardt. 1937.

⁶ *A. Pilat*, *Poliporaceae I.*, Administration Musée national Prague 1936, S. 331. Der Autor nennt in seiner Nomenklatur den Schwamm *Anisomyces odorata* (*Wulf.*) *Pilat*.

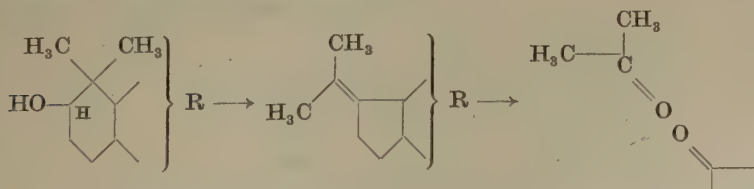
Die Verbindung ruft beim Aufarbeiten die entstehenden Gallerten hauptsächlich selbst hervor und verhält sich äußerst hydrophob. Sie läßt sich mit Diazomethan methylieren und liefert einen analytisch nachgewiesenen Monomethylester, der sich gut umkristallisieren läßt und durch Verseifung zur freien Säure zurückführt. Die dadurch wahrscheinlich gemachte Carboxylgruppe läßt sich titrieren und liefert so ein Äquivalentgewicht, welches die Größe des Moleküls bestätigt.

Damit sind 2 Sauerstoffatome im Molekül festgelegt. Decarboxylierungsversuche und Abbaumethoden, die vom Säurechlorid ausgehen, führten vorläufig zu keinem Erfolg.

Das dritte Sauerstoffatom liegt in Form einer Hydroxylgruppe vor, wie wir im folgenden beweisen konnten. Unter Annahme eines hydroaromatischen Systems des Naturstoffes war von vornherein eine phenolische OH-Gruppe auszuschließen. Durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin erhielten wir ein Monoacetylprodukt, welches die erwarteten Acetylwerte brachte. Durch Verseifung erhielten wir das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

Als nächste Frage stand die Stelle der OH-Gruppe zur Diskussion. Durch Oxydation des Methylesters mit Chromsäure erhielten wir eine Carbonylverbindung, die in Form ihres Oxims charakterisiert wurde, da sich die Analysenwerte von der Hydroxylverbindung und des Oxydationsproduktes zu wenig unterscheiden. Durch Verseifung des Carbonylcarbonsäuremethylesters erhielten wir die freie Carbonylcarbonsäure. Nachdem wir bei der Chromsäureoxydation keine Dicarbonsäure erhielten, halten wir auf dieser Stufe der Untersuchungen die Carbonylverbindung für ein Keton, die OH-Gruppe also für sekundär.

Bei bekannten Triterpenverbindungen, bei denen sich in Nachbarschaft zu dem sekundären Hydroxyl ein quarternäres Kohlenstoffatom mit zwei Methylgruppen befindet, erhält man mit Phosphorpentachlorid in Petroläther unter Wasserabspaltung eine Ringverengung, die als Retropinakolinumlagerung angesehen wird. Hierfür liefern *Ruzicka* und Mitarbeiter⁷ einen strengen Beweis.



Unsere Substanz spaltet mit Phosphorpentachlorid Wasser ab, was der ersten Stufe der oben beschriebenen Reaktion entsprechen würde. Aus Substanzmangel konnten wir derzeit den exakten Beweis einer

⁷ L. Ruzicka, O. Jeger und E. Voli, *Helv. chim. Acta* 18, 767 (1945).

Ringverengung durch oxydativen Abbau nicht erbringen, werden aber zur gegebenen Zeit darauf zurückkommen.

Die Methoden zur Prüfung des Sättigungszustandes im Terpengebiet sind mit großer Vorsicht aufzunehmen⁸. Wir haben das Molekül katalytisch in Alkohol hydriert und fanden eine Aufnahme von 1,5 bis 1,75 Mol Wasserstoff; damit läßt sich aber auf alle Fälle an dem Molekül ein ungesättigter Charakter feststellen. Mit Tetranitromethan in Chloroform tritt eine deutliche Gelbfärbung ein, die auf eine Doppelbindung hinweist.

Wenn man die Isoprenregel auch in ihrer Gültigkeit auf unsere Substanz ausdehnt, können wir unser Molekül $(C_5H_8)_6O_3$ aus sechs Isoprenresten mit drei Sauerstoffatomen aufgebaut darstellen. Die drei Sauerstoffatome sind in Form einer Carboxylgruppe und einer sec. Alkoholgruppe vorhanden. Das Molekül fällt somit einwandfrei in die von *L. Ruzicka* bearbeitete Klasse der Triterpene und stimmt in seinen Daten mit keiner der bisher bekannten Oxytriterpencarbonsäuren überein.

Wir schlagen daher für den von uns gefundenen Naturstoff den Namen Trametenolsäure vor.

Experimenteller Teil.

Die in einer Mühle zu Erbsenkorngroße zerkleinerten Schwämme wurden in einem Extraktor mit Äther 14 Tage extrahiert. Eingesetzt: 750 g. Ausbeute an Trockenrückstand: 5 g, das sind 0,75%. Die Äthanolextraktion, durchgeführt bei einer halben Atmosphäre, brachte aus der gleichen mit Äther vorextrahierten Menge 2,5 g eines dunklen sandigen Pulvers, dessen wasserlösliche und nichtwasserlösliche Anteile mit $FeCl_3$ eine grüne Färbung gaben, die beim Erhitzen in eine dunkelbraune Fällung überging.

Der Trockenrückstand der Ätherextraktion wurde mit 350 cem Äther digeriert und abgesaugt, der Rückstand 2mal mit je 150 cem Äthanol kurz kalt geschüttelt und aufs Filter gebracht. Aus der abgesaugten ätherischen und äthanolischen Lösung lassen sich durch abwechselndes Einengen und Behandeln mit denselben Lösungsmitteln noch wesentliche Mengen eines fast weißen amorphen Pulvers gewinnen. Es wurde in heißem Methanol gelöst und unter Tierkohlezusatz öfters umkristallisiert. Die meisten harzartigen, öligen und rostfarbenen Produkte, somit der Großteil aller Fremdstoffe, von denen ein Teil das Gallertigwerden der Substanz beeinflußt, sind auf diesem Wege aus der Mutterlauge der Trametenolsäure entfernt worden. Durch sorgfältige Fraktionierung gelang es auch, die letzten Spuren von Verunreinigungen, vor allem einen gelben Farbstoff, der ziemlich zäh anhaftet, gänzlich abzutrennen. Dadurch erhielten wir farblose seidige Nadeln vom Schmp. 259 bis 261°. Dieses Produkt läßt sich sehr langsam unzersetzt sublimieren (0,005 Torr, 200 bis 220° Luftbadtemp.). $[\alpha]_D = +47,27$ in Methanol (Mittelwert aus 6 Bestimmungen).

$C_{30}H_{48}O_3$. Ber. C 78,88, H 10,60. Gef. C 78,90, H 10,68.

⁸ *L. Ruzicka, H. Huyser, M. Pfeiffer und C.F. Seidel, Liebigs Ann. Chem.* **471**, 22 (1929).

Äquivalentgewicht.

18,3 mg Einwaage wurden in 15 ccm Gemisch Alkohol-Wasser (5 : 1) gelöst und gegen Phenolphthalein mit 1,61 ccm n/40-Lauge titriert. Daraus errechnet sich das Äquivalentgewicht zu 455 (Mittel aus 5 Bestimmungen).

Methylester.

Durch Übergießen der Trametenolsäure mit ätherischer Diazomethanlösung. Reinigung durch Umlösen aus Alkohol. Schmp. 127 bis 128°. $[\alpha]_D = +58,79$ in Chloroform.

$C_{31}H_{50}O_3$. Ber. OCH_3 6,59. Gef. OCH_3 6,56.

Die Verseifung durch 10stündiges Kochen mit 5% wäßr. KOH ergab Trametenolsäure (Schmp., Mischprobe).

Acetyltrametenolsäure.

Durch Versetzen der Trametenolsäure mit Essigsäureanhydrid und Pyridin (2 : 1). Nach 24 Stdn. wurde aufgearbeitet und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 209 bis 211°.

$C_{32}H_{50}O_4$. Ber. O-Acetyl 8,63. Gef. O-Acetyl 8,54.

Durch Verseifen erhielten wir die Trametenolsäure zurück (Mischprobe).

Acetyltrametenolsäuremethylester.

Der Methylester wurde, wie oben für die Trametenolsäure angegeben, acetyliert. Reinigung durch öfteres Umkristallisieren aus Alkohol. Schmp. 104 bis 106°.

$C_{33}H_{52}O_4$. Ber. C 77,28, H 10,23. Gef. C 77,34, H 10,41.

Auch hier lieferte die Verseifung wieder unveränderte Trametenolsäure.

Trametenonsäuremethylester.

Trametenolsäuremethylester, gelöst in über Chromsäure stabilisiertem Eisessig, wurde mit frisch dargestellter Chromsäure, in Eisessig gelöst (1,1 Mol), oxydiert. Nach längerem Stehen wurde die tiefgrüne Lösung ausgeäthert und zur Trockne gebracht. Der Rückstand in tiefsiedendem Benzin gelöst und über Aluminiumoxyd (*Brockmann*) filtriert. Dadurch erhielten wir eine Substanz vom Schmp. 105 bis 107°, die durch Verseifen mit 10% wäßr. KOH die Trametenonsäure vom Schmp. 204 bis 206° lieferte. Zur Charakterisierung stellten wir aus Trametenonsäuremethylester mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in absol. Methanol das Oxim dar. Reinigung durch öfteres Umlösen aus Methanol bis zum konstanten Schmp. 178 bis 179°.

$C_{31}H_{49}O_3N$. Ber. C 76,96, H 10,22. Gef. C 76,82, H 10,15.

Wasserabspaltung. 800 mg Trametenolsäuremethylester wurden allmählich zu einer Suspension von 600 mg Phosphorpentachlorid in 50 ccm absol. Petroläther zugesetzt und 12 Stdn. geschüttelt; sodann haben wir mit Äther verdünnt und mit verd. KOH und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde an Aluminiumoxyd (*Brockmann*) adsorbiert. Durch Elution mit Petroläther erhielten wir in den ersten Fraktionen 320 mg (41,6% d. Th.)

Rohsubstanz, die durch Umlösen aus Methanol bis zum konstanten Schmp. 122 bis 124° gereinigt wurde. $[\alpha]_D = +62,07$ in Chloroform.

$C_{31}H_{48}O_2$. Ber. C 82,23, H 10,69. Gef. C 82,30, H 10,66.

Katalytische Hydrierung. 393 mg Trametenolsäure in 70 ccm Alkohol nahmen innerhalb von 2 Stdn. 34,6 ccm Wasserstoff auf (20°, 760 mm), was einer Menge von 1,7 Mol entspricht. Damit war die Hydrierung zum Stillstand gekommen. Mit PtO_2 erhielten wir ungefähr denselben Verlauf. Nach Filtration vom Katalysator wurde der Alkohol im Vak. verdampft und der Rückstand chromatographiert. Nach Elution mit Benzol-Äther (1:1) erhielten wir in den ersten Fraktionen die Hauptmenge des hydrierten Produktes. Reinigung durch Umlösen aus Methanol. Schmp. 277 bis 281°.

Die Mikroelementaranalysen wurden von Herrn Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Über einige Kondensationsversuche der Cyanhydrine des Chlorals und Acetaldehyds mit aromatischen Verbindungen.

Von

A. Chwala und H. Wassmuth.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 27. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 27. April 1950.)

In einer Reihe von wirksamen Insekticiden ist die Gruppe — CCl_3 enthalten, z. B. im Chlorpikrin CCl_3NO_2 und im Dichlordiphenyltrichloräthan $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CHCl}_3$. Es schien daher reizvoll, zu untersuchen, ob diese Gruppe, in einige weitere geeignete Verbindungen eingeführt, diese zu Insekticiden macht.

Zur Einführung der Trichlormethylgruppe bedienten wir uns des Chloralcyanhydrins und beabsichtigten, dieses mit einigen aromatischen Verbindungen, wie Benzol, Chlorbenzol, Phenol, Anisol, Guajacol, zu kondensieren, wobei in α -Stellung arylierte Derivate der β,β,β -Trichlorpropionsäure bzw. deren Nitrile zu erwarten wären.

Ähnliche Kondensationen sind bereits mit Benzaldehydcyanhydrin bzw. Mandelsäure als dem einen Reaktionspartner durchgeführt worden, wobei 73%ige Schwefelsäure¹ in der Wärme oder Phosphorpentoxyd² unter anderem als Kondensationsmittel benützt worden waren.

Merkwürdigerweise reagiert Chloralcyanhydrin mit den genannten aromatischen Stoffen in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure überhaupt nicht; sucht man die Kondensation durch Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration zu erzwingen, indem man konz. Säure oder 25%iges Oleum verwendet, so erhält man, besonders in der Kälte, überhaupt keine Umsetzung oder — in der Wärme — nur wasserlösliche, offensichtlich sulfonierte Stoffe.

¹ A. Bistrzycki und H. Simonis, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2812 (1898). — A. Bistrzycki und J. Flatau, ibid. **30**, 124 (1897).

² H. A. Michael und J. Jeanprêtre, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 1615 (1892).

Beim Versuch, Chloralcyanhydrin mit Chlorbenzol durch 30%iges Oleum in der Wärme umzusetzen, entstand noch eine kristallisierte Verbindung, die sich nach dem Ergebnis der Elementaranalyse als p,p'-Dichlordiphenylsulfon vom Schmp. 147° erwies. Ein nach *Otto*³ hergestelltes p,p'-Dichlordiphenylsulfon gab mit der vorliegenden Probe keine Schmelzpunktsdepression. Eine Kondensation mit Chloralcyanhydrin hatte also auch hier nicht stattgefunden.

Das gleiche negative Ergebnis wurde mit Phosphorpentoxyd erzielt. Die erhaltenen Endprodukte waren vielfach wasserlöslich, phosphorhaltig, aber stickstofffrei.

Da immerhin die Möglichkeit bestand, daß die drei Chloratome des Chloralcyanhydrins die Kondensation dieser Verbindung verhinderten, wurden die gleichen Versuche mit Acetaldehydcyanhydrin durchgeführt.

Die Ergebnisse waren aber durchaus die gleichen: Die Partner kondensierten nicht miteinander.

Als versucht wurde, Acetaldehydcyanhydrin mit Phenol durch 20%iges Oleum in der Kälte zur Reaktion zu bringen, konnte eine gut kristallisierende Verbindung gewonnen werden, die als 4,4'-Dioxydiphenylsulfon (Schmp. 239°) erkannt wurde.

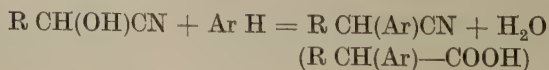
Zur Identifizierung wurde diese Verbindung auf anderem Wege⁴ hergestellt. Der Mischschmelzpunkt gab keine Depression.

Zu guter Letzt wurde auch Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel geprüft. Die Aussichten, damit die erwarteten Ergebnisse zu erhalten, schienen gering, da nach *Combs*⁵ und *Biltz*⁶ hierbei halogensubstituierte Aldehyde im Sinne einer *Friedel-Crafts*-Reaktion reagieren sollten.

Überraschenderweise konnte bei hinlänglich energischer Einwirkung von Aluminiumchlorid Phenol mit Chloralcyanhydrin kondensiert werden, wobei in guter Ausbeute eine wohlkristallisierte Verbindung gefaßt werden konnte, deren nähere Untersuchung sie als α -(4-Oxyphenyl)- β,β,β -trichlorpropionsäure ($\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}(\text{CCl}_3)\text{—COOH}$) charakterisierte.

Bei der Kondensation von Anisol mit Chloralcyanhydrin unter ähnlichen Bedingungen wurde das gleiche Reaktionsprodukt wie mit Phenol erhalten; es war bei den notwendigerweise energischen Reaktionsbedingungen Aufspaltung der Methoxylgruppe eingetreten.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Kondensation von Cyanhydrinen mit aromatischen Körpern im Sinne der Reaktionsgleichung



³ *R. Otto*, Ann. Chem. Pharm. **145**, 28 (1868).

⁴ *J. Annaheim*, Liebigs Ann. Chem. **172**, 36 (1874).

⁵ *Combs*, Bull. Soc. chim. France **45**, 226 (1886).

⁶ *H. Biltz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1952 (1893).

wo Ar einen einwertigen, allenfalls substituierten aromatischen Rest vorstellt, wesentlich schwieriger zu erfolgen scheint, als wenn R ein aliphatischer und nicht ein aromatischer Rest ist.

Experimenteller Teil.

Chloralcyanhydrin.

Die bisherige Art der Herstellung⁷ des Chloralcyanhydrins ist umständlich und gibt nur mäßige Ausbeuten.

Als besser erwies sich folgende Arbeitsweise:

Gasförmige Blausäure, die in der üblichen Weise⁸ hergestellt worden war, wird durch eine Jenaer Glasfritte in die in einem 1 $\frac{1}{2}$ -l-Kolben befindliche Lösung von 100 g Chloralhydrat und 0,5 g Pyridin (als Katalysator) in 1 l Wasser geleitet. Ein Chlorableitungsrohr, an das mittels Wasserstrahlpumpe und Reguliervorrichtung ein schwaches Vak. angelegt ist, sorgt für das Unschädlichmachen nicht aufgenommener Blausäurereste. Sobald überschüssige Blausäure im Kolben ist, läßt man im verschlossenen Zustand 24 Stdn. in der Kälte stehen, setzt zur Bindung des Pyridins die nötige Menge Schwefelsäure zu (sonst tritt unter starker Verfärbung beim Aufarbeiten Zersetzung des Cyanhydrins ein), und engt im Vak. bei 50° bis zur öligen Konsistenz ein. Impft man nach dem Erkalten und läßt 24 Stdn. im Eisschrank stehen, so erstarrt alles zu einem Kristallbrei, der nach scharfem Absaugen bereits recht rein ist. Ausbeute bis zu 90% d. Th. Durch Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von etwas Petroläther erhält man die Verbindung in weißen, glänzenden Kristallschuppen von angenehmem Geruch. Schmp. 61°.

In Wasser und den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Tetrachlorkohlenstoff mäßig, in Petroläther unlöslich. Leicht sublimierbar.

Acetaldehydcyanhydrin.

Die Herstellung wurde ähnlich wie beim Chloralcyanhydrin vorgenommen und die Reaktionsmischung zum Schluß im Vak. fraktioniert. Die Hauptmenge ging bei 30 Torr bei 105° über. Aus 100 g vorgelegtem Acetaldehyd wurden 76 g Cyanhydrin erhalten. Farblose, ölige Flüssigkeit mit leichtem Geruch nach Blausäure; verfärbt sich beim Stehen im Licht.

α -(4-Oxyphenyl)- β,β,β -trichlorpropionsäure.

In 20 g zum Schmelzen erwärmtem Phenol wurden 10 g Chloralcyanhydrin aufgelöst. Dazu wurde unter Rühren langsam in kleinen Portionen 10 g pulverförmiges Aluminiumchlorid gegeben. Eine lebhaftes HCl-Entwicklung setzte sofort ein, die Erwärmung blieb aber in mäßigen Grenzen. Mit aufgesetztem CaCl₂-Röhrchen stand die Mischung 24 Stdn. bei normaler Temp. Anschließend wurde nochmals kurz auf 60° erwärmt, wobei weitere HCl-Entwicklung und schließlich die Ausscheidung einer fleischfarbenen Masse von pastenartiger Konsistenz auftrat. Die Masse wurde mit kaltem Wasser versetzt und anschließend mit Wasserdampf destilliert. Nachdem alles freie Phenol übergegangen war, begann sich im Kühler eine weiße

⁷ A. Pinner, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 1997 (1884).

⁸ K. Ziegler, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 110 (1921).

Masse abzuscheiden. Die Destillation wurde solange fortgesetzt, als sich diese weiße Masse noch wesentlich vermehrte. Im Kolben blieb außer der wäßr. Phase ein dunkelbraun gefärbtes schweres Öl zurück, welches nach einigen Tagen zu einer festen Masse erstarrte. Die weiße Kristallmasse wurde im Vak. sublimiert, Schmp. 117°. Wenig löslich in siedendem Wasser, kristallisiert daraus beim Abkühlen in feinen Nadeln. Löslich in Alkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Die dunkel gefärbte Masse im Kolben erwies sich als die gleiche Substanz, nur verunreinigt, da sie bei längerem Extrahieren mit siedendem Wasser auch zur einwandfreien Kristallisation gebracht werden konnte. Ausbeute 9,3 g, das sind 60% d. Th.

$C_9H_7O_3Cl_3$. Ber. C 40,10, H 2,62, Cl 39,48.

Gef. C 40,21, H 2,65, Cl 39,72.

Die Carboxylgruppe wurde dadurch nachgewiesen, daß sich die Verbindung beim Erwärmen in Sodalösung unter Gasentwicklung auflöst.

Zur Prüfung, ob es sich um eine o-Verbindung handelt, wurde eine Kalischmelze ausgeführt und mit $FeCl_3$ -Lösung geprüft.

Zur Ausführung der Kalischmelze wurden 0,5 g Substanz, 2 g KOH und eine Spur Kupferoxyd $\frac{1}{2}$ Std. lang zum Schmelzen erhitzt. Nach Abkühlen der Masse wurde diese in Wasser gelöst, mit verd. HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Aus der Ätherlösung wurde die Säure mit verd. Sodalösung ausgeschüttelt und anschließend mit HCl schwach angesäuert. Auf Zugabe von $FeCl_3$ -Lösung entstand keine Färbung, was auf eine p-Verbindung hindeutete.

Um festzustellen, ob die p-Stellung frei ist, wurde die *Liebermannsche* Reaktion ausgeführt, deren negativer Verlauf die p-Stellung bestätigte:

Aus der angesäuerten Lösung wurde mit Äther nochmals die freie Säure extrahiert und der Äther verjagt. Der Rückstand wurde in wenig verd. Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung mit *Liebermannschem* Reagens versetzt (5% KNO_3 in konz. Schwefelsäure), eine Färbung trat nicht ein.

Versuche, das Nitril der Oxyphenyltrichlorpropionsäure zu erhalten, indem schonendere Kondensationsbedingungen angewendet wurden, schlugen fehl. Es entstand immer die Säure selbst.

Kondensation von Anisol mit Chloralcyanhydrin mittels Aluminiumchlorid.

10 g Chloralcyanhydrin wurden in 15 g Anisol gelöst und 10 g pulverförmiges Aluminiumchlorid langsam in kleinen Portionen zugegeben. Schon bei der ersten Zugabe trat unter kräftigem Aufschäumen und Verfärben zu dunkelrot die Reaktion ein. Nach Nachlassen der HCl-Entwicklung wurde noch 10 Min. auf 60° erwärmt, anschließend gekühlt und die Masse durch Zugabe von Eis, Wasser und von paar Tropfen konz. HCl zur Lösung gebracht. Bei der anschließenden Wasserdampfdestillation konnte zwar nach Abdestillieren des freien Anisols im Kühler wiederum eine weiße Kristallmasse erhalten werden, jedoch in wesentlich geringerer Ausbeute als bei dem Versuch mit Phenol und nicht so rein wie dort. Im Kolben blieb eine größere Menge einer beinahe schwarzen teerartigen Masse zurück. Diese teerartige Masse, aus der sich nach 14 Tagen Stehen kleine Kristallnadeln ausschieden, konnte weder durch Umkristallisation, noch durch Vakuumdestillation gereinigt werden. Um die Verbindung zu isolieren, wurde die teerartige Masse daher in Sodalösung aufgelöst, dann mit verd. HCl angesäuert und mit Benzol ausgeschüttelt. Aus dieser Benzollösung konnte eine weitere Menge der

Verbindung gewonnen werden. Die Reinigung der Substanz war sehr schwierig, da sie trotz mehrmaligem Umkristallisieren nicht rein weiß erhalten werden konnte, erst eine 3malige Sublimation ergab eine weiße, für die Analyse brauchbare Substanz; Schmp. $117,5^{\circ}$, wenig löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Ausbeute 42% d. Th. (nicht ganz rein). Ein Mischschmp. mit der aus Phenol gewonnenen α -(4-Oxyphenyl)- β,β,β -trichlorpropionsäure lag bei 117° und bewies die Identität beider Verbindungen.

Daß bei den notwendigerweise energischen Kondensationsbedingungen die Methoxylgruppe verseift wurde, war nicht überraschend, da solche Spaltungen von Phenoläthern durch Aluminiumchlorid schon unter milderer Reaktionsbedingungen beobachtet worden sind.

Weitere Versuche, Chlorbenzol mit Chloralcyanhydrin mittels Aluminiumchlorid umzusetzen, blieben erfolglos, auch wenn die drei Reaktionspartner zusammen 1 Std. auf 60° erhitzt wurden. Es konnten Chlorbenzol und Chloralcyanhydrin fast quantitativ wieder zurückgewonnen werden.

Zur Chemie des 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiodiazols.

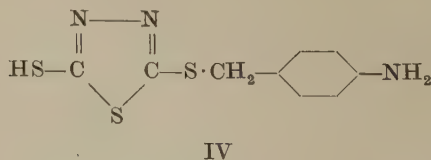
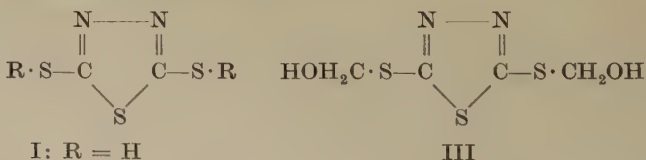
Von

E. Ziegler und N. Kreisel.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 31. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1950.)

Formaldehyd reagiert mit Phenolen, Aminen, Amiden usw. sehr leicht unter Bildung von Oxymethylderivaten. Diese Stoffe^{1, 2} neigen unter gewissen Bedingungen zu Polykondensations- und Polymerisationsreaktionen. Solche Vorgänge spielen sich unter anderem beim Prozeß der Phenoplastbildung ab. Im Zusammenhang mit diesen Problemen wurde das 2,5-Bis(-oxymethylmercapto)-1,3,4-thiodiazol (III) auf seine diesbezüglichen Eigenschaften hin untersucht. Die Verbindung III entsteht aus I³ und Formaldehyd in wäßrig-alkalischer, aber auch in saurer oder neutraler Lösung. Eine andere Möglichkeit der Darstellung besteht in der Umsetzung des Disulfides von I mit Formaldehyd in Gegenwart wäßriger Alkalien.



¹ A. Zinke und E. Ziegler, Wiener Chemiker-Ztg. **47**, 151 (1944).

² E. Ziegler, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 92 (1948).

³ M. Busch, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2518 (1894).

Es sei vorweggenommen, daß die Dimethylolverbindung III die charakteristischen chemischen Eigenschaften, die zur Ausbildung des „Harzzustandes“ notwendig wären, nicht besitzt. Dies zeigt sich schon beim Erhitzen der Verbindung III auf Temperaturen über 120°, denn neben relativ viel Formaldehyd wird wenig Schwefelwasserstoff frei, während Wasser, dessen eventuelle Bildung einen Polykondensationsvorgang anzeigen würde, kaum entsteht. Gegen wäßrige Alkalien ist III selbst in der Siedehitze beständig, wogegen im Beisein von m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium Dimercapto-thiodiazol (I) rückgebildet wird. Die Benzoylierung von III führt zum Dibenzoat II unter gleichzeitiger Entbindung von Formaldehyd. Wird III mit Anilin erhitzt, so bildet sich eine bei 226° schmelzende Verbindung, der wahrscheinlich die Konstitution IV zukommt. Sie ist diazotierbar und kuppelt mit Phenol bzw. β -Naphthol zu intensiv rotgefärbten Farbstoffen. Bei der Benzoylierung von IV entsteht ebenfalls das Dibenzoat II.

Experimenteller Teil.

1. 2,5-Bis (-oxymethylmercapto)-1,3,4-thiodiazol (III).

3 g 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiodiazol (I) wurden in 16 ccm 10%iger wäßr. Natronlauge gelöst, 3,6 g Formaldehydlösung (37%ig) hinzugefügt und der Ansatz etwa 2 Stdn. auf 50° erwärmt. Nach Ansäuern mit HCl konnten aus Chlorbenzol, besser aus Wasser, zu Büscheln verwachsene Nadeln vom Schmp. 122° erhalten werden. Ausbeute 90%.

$C_4H_6O_2N_2S_3$. Ber. C 22,84, H 2,88. Gef. C 22,66, H 2,78.

2. 2,5-Bis (-benzoylmercapto)-1,3,4-thiodiazol³ (II).

Bei der üblichen Benzoylierungsmethode nach *Schotten-Baumann* entstand aus der Dimethylolverbindung III eine bei 185° schmelzende Verbindung, die sich mit dem Dibenzoat des 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiodiazol³ (I) als identisch erwies. Der freiwerdende Formaldehyd wurde in Form seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons identifiziert.

$C_{14}H_{10}O_2N_2S_3$. Ber. N 7,83. Gef. N 7,89.

3. 2-Mercapto-5-(4'-aminobenzyl)-mercapto-1,3,4-thiodiazol (IV).

1 g Dimethylolverbindung III wurde mit 3 ccm Anilin zum Sieden erhitzt und anschließend das Anilin weitgehend abgedampft. Die verbleibende kristalline Masse konnte durch Anreiben mit Alkohol und durch Kristallisation aus Wasser gereinigt werden. Zu Drusen verwachsene Kristalle vom Schmp. 226°.

$C_9H_9N_3S_3$. Ber. C 42,34, H 3,55, N 16,46.
Gef. C 42,01, H 3,73, N 16,53.

Die Benzoylierung dieses Produktes nach *Schotten-Baumann* führte zum Dibenzoat II vom Schmp. 185°.

Herrn Priv.-Doz. Dr. E. Wiesenberger danken wir für die Ausführung der Mikroelementaranalysen.

Über 1,5-Diacetyl-naphthalin.

Von
G. Lock¹.

(Eingelangt am 13. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. März 1950.)

1,5-disubstituierte Naphthalinabkömmlinge mit kohlenstoffhaltigen Funktionen, wie Methyl-, Oxo-, Carboxyl- oder Cyangruppen, sind geeignete Ausgangsprodukte für Synthesen der polycyclischen Ringsysteme des Pyrens und des Chrysens. Während die entsprechenden 1-substituierten Naphthaline leicht zugänglich und vielfach beschrieben sind, sind diese 1,5-disubstituierten Derivate entweder unbekannt oder nur mühevoll beschaffbar. Bei Anwesenheit eines Substituenten 1. Ordnung in 1-Stellung des Naphthalinmoleküls tritt weitere Substitution vorwiegend in 4-Stellung ein; die Bromierung von 1-Brom-² und 1-Methylnaphthalin³ gibt vorzugsweise 1,4-Dibrom- bzw. 1-Methyl-4-brom-naphthalin. Bei Anwesenheit eines Substituenten 2. Ordnung tritt Substitution vorwiegend in 5-Stellung ein, diese 1,5-Derivate sind durch ihre schwerere Löslichkeit aus dem Isomerengemisch teilweise abscheidbar. Beispiele hierfür sind die Nitrierung von 1-Nitro-naphthalin zu 1,5 und 1,8-Dinitro-naphthalin⁴, die Bromierung von 1-Nitro-⁵, 1-Cyan-naphthalin⁶, 1-Naphthaldehyd⁷ und 1-Naphthoesäure⁸ zu 1,5-Brom-nitro-, 1,5-Brom-cyan-naphthalin, 5-Brom-1-naphthaldehyd und 5-Brom-1-naphthoesäure und insbesondere die fast einheitlich verlaufende Sulfurierung des Naphthalins

¹ Anschrift: Unterach a. A., Oberösterreich.

² J. S. Salkind und S. B. Faerman, Chem. Zbl. 1930 II, 3282.

³ F. Mayer und A. Sieglitz, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1839 (1922).

⁴ P. Friedländer, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 3531 (1899).

⁵ J. Guareschi, Liebigs Ann. Chem. 222, 291 (1884). — A. Scheufelen, ibid. 231, 185 (1885). — F. Ullmann und F. Consonno, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2802 (1902). — J. B. Shoesmith und H. Rubli, J. chem. Soc. London 1927, 3098. — N. McLeish und N. Campbell, ibid. 1937, 1103.

⁶ O. Hausamann, Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 1513 (1876).

⁷ P. Ruggli und R. Preuß, Helv. chim. Acta 24, 1345 (1941).

⁸ J. B. Shoesmith und H. Rubli, J. chem. Soc. London 1927, 3098. — A. Wahl, Chem. Zbl. 1940 I, 2947.

bei niedrigerer Temperatur zu 1,5-Naphthalin-disulfosäure⁹, die in Form ihres schwerlöslichen Bariumsalzes leicht rein erhalten werden kann.

Die Einführung von kohlenstoffhaltigen Substituenten in 1,5-Stellung des Naphthalinmoleküls gelingt am einfachsten durch Erhitzen von 1,5-naphthalin-disulfosaurem Natrium mit Kaliumcyanid¹⁰ unter Bildung von 1,5-Dicyan-naphthalin, wobei unter geeigneten Bedingungen die bisher angegebenen Ausbeuten beträchtlich übertroffen werden können. Da nach einer Beobachtung von H. King und E. V. Wright¹¹ bei Cyankaliumdestillationen von naphthalin-sulfosauren Salzen die Cyangruppen nicht immer in die Stellung der Sulfogruppen eintreten, ist noch versucht worden, die Cyangruppen in 1,5-Stellung stufenweise einzuführen, um die auf beiden Wegen erhaltenen Dicyan-naphthaline vergleichen zu können. Als Ausgangsprodukt ist 1,5-Brom-nitro-naphthalin gewählt worden, das durch Bromierung von 1-Nitro-naphthalin⁵ leicht erhalten werden kann. Die mehrfach angegebene Verwendung von Eisen oder Eisenchlorid als Katalysator bei der Bromierung ist unnötig; durch Übergießen von 1-Nitro-naphthalin mit Brom ohne Lösungsmittel und ohne Katalysator werden 52% 1,5-Brom-nitro-naphthalin erhalten¹². Durch Reduktion der Nitrogruppe zur Amino-Gruppe nach K. Fries und E. Köhler¹³, Diazotierung letzterer und Umsetzung mit Kaliumkupfercyanür wird 1-Cyan-5-brom-naphthalin erhalten. Die letztgenannte Umsetzung, die nach H. Rupe und A. Metzger¹⁴ nicht mit guten Ausbeuten verläuft, ergibt unter den im Versuchsteil angegebenen Bedingungen 55% d. Th. Ausbeute, wenn die Abscheidung des Reaktionsproduktes durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf durchgeführt wird. Auf ähnliche Weise sind 1,5-Dibrom-naphthalin und das bisher nicht beschriebene 1-Brom-5-jod-naphthalin vom Schmp. 118° hergestellt worden. Diese drei Verbindungen können durch Erhitzen mit Kupfer(I)-cyanid in Chinolinlösung¹⁵ leicht in 1,5-Dicyan-naphthalin umgewandelt werden, das sich mit dem aus 1,5-Naphthalin-disulfosäure erhaltenen identisch erwiesen hat. Die Konstitution des 1,5-Dicyan-naphthalins folgt auch aus seiner Hydrolyse zu 1,5-Naphthalin-dicarbon-

⁹ D. R. P. 45776 (Friedl. Fortschr. Teerfarb. Fabr. 2, 253). — H. E. Fierz-David und A. W. Hasler, Helv. chim. Acta 6, 1135 (1923).

¹⁰ L. Darmstädter und H. Wichelhaus, Liebigs Ann. Chem. 152, 307 (1869). — R. Ebert und V. Merz, Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 604 (1876). — R. Scholl und H. Neumann, ibid. 55, 126 (1922). — E. F. Bradbrook und R. P. Linstead, J. chem. Soc. London 1936, 1742.

¹¹ J. chem. Soc. London 1939, 253.

¹² F. Ullmann und F. Consonno, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2804 (1902).

¹³ Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 500 (1924).

¹⁴ Helv. chim. Acta 8, 843 (1925).

¹⁵ D. R. P. 271790, 293094 (Chem. Zbl. 1914 I, 1383; 1916 II, 288).

säure und deren Überführung in das *Dichlorid* vom Schmp. 156° und den *Dimethylester* vom Schmp. 120°.

Aus 1,5-Dicyan-naphthalin wird durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid das bisher nicht beschriebene *1,5-Diacetyl-naphthalin* vom Schmp. 133° erhalten, das auch direkt aus Naphthalin nach der *Friedel-Craftsschen* Synthese in etwa 17%iger Ausbeute hergestellt werden kann. Die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Produkt ergibt sich aus der Mischprobe und der Bildung des gleichen *1,5-Dibrom-acetyl-naphthalins* vom Schmp. 182° durch Bromierung in Essigsäurelösung. Außerdem ist die Stellung der Acetylgruppen auch durch Oxydation des Diacetylnaphthalins mit Kaliumpermanganat zu *1,5-Naphthalin-dicarbonsäure* (Schmp. und Mischschmp. des Dimethylesters 120°) erwiesen worden. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung entsteht eine nicht weiter gereinigte Ketocarbonsäure, die bei Erwärmung mit konz. Schwefelsäure Kohlenmonoxyd abspaltet¹⁶ und in 1,5-Naphthalin-dicarbonsäure übergeht.

Experimenteller Teil.¹⁷

1-Nitro-5-brom-naphthalin.

86,5 g (0,5 Mol) *1-Nitro-naphthalin* wurden mit 80 g Brom unter Kühlung versetzt, über Nacht stehen gelassen und schließlich auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Brom verbraucht war. Das Reaktionsprodukt ergab nach 2maliger Kristallisation aus Alkohol 65 g *1-Nitro-5-brom-naphthalin* vom Schmp. 121°⁵ (52% d. Th.).

1-Cyan-5-brom-naphthalin.

11,1 g (0,05 Mol) *1,5-Brom-naphthylamin*¹³ wurden mit 20 ccm Bromwasserstoffsäure (d = 1,48) und 30 ccm Wasser versetzt und unter Rühren und Kühlen mit 4,3 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser diazotiert. Nach 1stündigem Rühren wurde das Reaktionsprodukt in eine warme Kaliumkupfer(I)-cyanidlösung (aus 14 g krist. CuSO₄, 15 g KCN und 75 ccm Wasser eingegossen, über Nacht stehen gelassen und einige Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf wurden insgesamt 6,4 g *1,5-Brom-cyan-naphthalin* (Schmp. 147°) erhalten (55% d. Th.). Durch Kristallisation aus Alkohol stieg der Schmp. auf 150°⁶.

1-Jod-5-brom-naphthalin.

11,1 g *1,5-Brom-naphthylamin* wurden wie oben diazotiert und mit einer Kaliumjodidlösung (10 g KJ in 20 ccm Wasser) umgesetzt. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde mit NaOH entfärbt und mit Wasserdampf destilliert. *1-Jod-5-brom-naphthalin* bildet gelbliche Nadeln vom Schmp. 118° (aus Alkohol), Ausbeute 28% d. Th.

C₁₀H₆BrJ (332,7). Ber. Br 24,01, J 38,13. Gef. Br 23,65, J 38,73¹⁸.

¹⁶ Vgl. *L. Claisen*, Ber. dtsch. chem. Ges. 12, 631 (1879).

¹⁷ Teilweise mitbearbeitet von *V. Rieger*.

¹⁸ *F. Böck* und *G. Lock*, Chem. Fabrik 7, 406 (1934).

1,5-Dibrom-naphthalin.

8 g *1,5-Brom-naphthylamin-sulfat* wurden mit verd. Schwefelsäure und Natriumnitrit (1,9 g) diazotiert, das Reaktionsprodukt in eine kochende Kupfer(I)-bromidlösung (aus 6,3 g krist. CuSO_4 , 2 g Kupferpulver, 16 g NaBr, 2 ccm H_2SO_4 und 100 ccm Wasser durch Kochen bis zur Entfärbung) eingetropft und einige Stdn. gekocht. Nach Verdünnung mit Wasser wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Alkohol ausgekocht. Durch Einengen des Auszuges wurden 5 g *1,5-Dibrom-naphthalin* (Schmp. 125° ; 70% d. Th.) erhalten, die nach Vakuumdestillation (11 mm: 175 bis 180°) und Kristallisation aus Alkohol farblose Kristalle vom Schmp. 131^{19} gaben.

1,5-Dicyan-naphthalin.

a) Aus *1,5-Brom-jod-naphthalin* (7 g), 20 g Kupfer(I)-cyanid und 50 ccm Chinolin durch 48stündiges Kochen am Rückflußkühler. Nach Destillation mit Wasserdampf wurde der dunkle Rückstand abfiltriert und mit Essigsäure ausgekocht. Durch Einengen der Auszüge wurden 3 g *1,5-Dicyan-naphthalin* vom Schmp. 265° erhalten²⁰.

b) Aus *1,5-Dibrom-* bzw. *1,5-Brom-cyan-naphthalin*. Aus 2,86 g *1,5-Dibrom-naphthalin* wurden auf gleiche Weise nach Sublimation des Rohproduktes bei 11 mm und 300 bis 330° 1,5 g *1,5-Dicyan-naphthalin* (Schmp. 266° , 84% d. Th.) erhalten. Ebenso lieferte auch *1,5-Brom-cyan-naphthalin* *1,5-Dicyan-naphthalin* vom Schmp. 266° .

c) Aus *1,5-naphthalin-disulfosaurem Natrium*. 20 g dieses Salzes (I. G. Farbenindustrie) und 30 g KCN (beide fein gepulvert und bei 110° getrocknet) wurden in einem Säbelkolben im CO_2 -Strom 1 Std. im Luftbade auf 410 bis 430° (im Bade) erhitzt, wobei sich unter Dunkelfärbung und Aufblähung 6,3 g Sublimat (trocken) bildeten. Durch Umlösen aus 100 ccm kochendem Dioxan wurden 4,85 g *1,5-Dicyan-naphthalin* vom Schmp. 270° (korr.)²⁰ erhalten. Durch Einengen der Dioxanlösung wurden noch weitere 0,75 g erhalten, insgesamt also 5,6 g, das sind 52% d. Th. (bezogen auf 100%iges Natriumsalz).

Ein ähnlich durchgeführter Versuch, bei dem im Vak. (11 mm) mit Kapillare gearbeitet wurde, ergab trotz 6stündigem Erhitzen nur 2 g Rohnitril. Bei einem wie oben durchgeführten Versuch mit 20 g Natriumsalz, 30 g KCN, 10 g Kupfer(I)-cyanid und 2 g Kupferbronze wurden nur 3,9 g Rohnitril beobachtet. Bei der Umsetzung des entsprechenden Bariumsalzes mit Kaliumferriocyanid wurden 35% d. Th. Rohnitril gefunden, Verdünnung mit Seesand hatte dabei keine Ausbeutesteigerung zur Folge²¹. Ersatz von Kaliumferriocyanid durch Kaliumferrocyanid ergab 25% Rohnitril. Mit Kupfer(I)-cyanid tritt fast keine Umsetzung ein.

1,5-Naphthalin-dicarbonssäure.

8,9 g (0,05 Mol) *1,5-Dicyan-naphthalin* wurden mit verd. Schwefelsäure [30 ccm Schwefelsäure ($d = 1,84$) und 20 ccm Wasser] 3 Stdn. auf 170 bis 180° (im Bade) erhitzt, mit Wasser verdünnt und filtriert. Nach Umfällen

¹⁹ I. Guareschi, Liebigs Ann. Chem. **222**, 270 (1884).

²⁰ Der Schmp. von *1,5-Dicyan-naphthalin* ist nach zahlreichen Angaben zwischen 260 bis 267° gefunden worden. Reinstes, aus Dioxan wiederholt umkristallisiertes Produkt schmilzt bei 270° (korr.).

²¹ L. Darmstädter und H. Wichelhaus, Liebigs Ann. Chem. **152**, 307 (1869).

aus Sodalösung wurde die Carbonsäure mehrmals mit Wasser ausgekocht und bei 120° getrocknet; Ausbeute: 10,4 g grau verfärbtes Pulver. Es ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, 1 g benötigt zur Lösung 300 ccm kochendes Nitrobenzol, wonach beim Abkühlen wieder 0,9 g auskristallisieren. Im Metallblock tritt unter Dunkelfärbung bei etwa 390 bis 395° (korr.) Zersetzung ein²².

$C_{12}H_8O_4$. Molgew. Ber. 216. Gef. 210.

1,5-Naphthalin-dicarbonsäure-dichlorid. 2 g 1,5-Naphthalin-dicarbonsäure wurden mit 20 ccm Thionylchlorid mehrere Stdn. gekocht, wobei Lösung eintrat. Nach dem Absaugen des überschüssigen Thionylchlorids wurde der erstarrte Rückstand aus Benzol und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute quantitativ, Schmp. 156° (korr.)²³.

1,5-Naphthalin-dicarbonsäure-dimethylester. 1,25 g dieses Chlorids wurden mit 10 ccm Methanol kochend gelöst, beim Erkalten kristallisierte der Dimethylester in farblosen Nadeln vom Schmp. 120°²⁴, Ausbeute: 1 g.

1,5-Diacetyl-naphthalin.

a) Aus 1,5-Dicyan-naphthalin. Eine Lösung von 10,7 g 1,5-Dicyan-naphthalin in 170 ccm Benzol wurde zu einer Methylmagnesiumjodidlösung (aus 3,6 g Mg, 25 g Methyljodid und 50 ccm Äther) hinzugefügt und 48 Stdn. auf dem kochenden Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde mit verd. Schwefelsäure unter Kühlung zersetzt, ausgeäthert, die ätherische Lösung filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der erstarrende Rückstand ergab nach Kristallisation aus Alkohol 6,7 g grau verfärbte Blättchen vom Schmp. 132,5°, durch Vakuumdestillation wurden sie farblos erhalten.

b) Aus Naphthalin. Eine Lösung von 32 g Naphthalin in 80 ccm Schwefelkohlenstoff wurde unter Rühren allmählich mit 140 g gepulvertem Aluminiumchlorid und später mit 60 ccm Acetylchlorid versetzt, einige Stdn. bei Raumtemp. stehen gelassen und schließlich 12 Stdn. auf dem Wasserbade auf 60° (im Bade) erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Der Benzolrückstand wurde im Vak. destilliert, wobei bei 12 mm bei 215 bis 220° ein erstarrendes Öl überging, das aus Alkohol umkristallisiert wurde: farblose Blättchen von 1,5-Diacetyl-naphthalin vom Schmp. 133° (korr.), Ausbeute 9 g (17% d. Th.).

$C_{14}H_{12}O_2$ (212). Ber. C 79,21, H 5,66. Gef. C 79,47, H 5,66.

Pikrat. Heiß gesättigte alkohol. Lösungen von molekularen Mengen Diketon und Pikrinsäure lieferten gelbe Nadeln von 1,5-Diacetyl-naphthalin-pikrat vom Schmp. 144° (korr.).

Dioxim. Durch Kochen molekularer Mengen Diacetyl-naphthalin, Hydroxylaminhydrochlorid und Soda in wäßr.-alkohol. Lösung, farblose Kristalle vom Schmp. 280 bis 285° (u. Zers.).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ (242). Ber. N 11,57. Gef. N 11,47.

²² Der Schmp. von aus nicht ganz reinem Dicyan-naphthalin hergestellter 1,5-Naphthalin-dicarbonsäure wurde von *R. Scholl* und *H. Neumann* [Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 126 (1922)] bei 315 bis 320° (unkorr.) unter Zersetzung und von *C. B. Radcliffe* und *W. F. Short* (J. chem. Soc. London 1931, 220) bei 320 bis 322° (korr.) angegeben.

²³ *P. Moro*, Gazz. chim. Ital. 26, 92 (1896).

²⁴ *E. F. Bradbrook* und *R. P. Linstead* (J. chem. Soc. London 1936, 1742) geben 119° an.

1,5-Di[bromacetyl]-naphthalin. 4,24 g (0,02 Mol) 1,5-Diacetyl-naphthalin wurden in 40 ccm Essigsäure gelöst und mit 6,4 g Brom in 10 ccm Essigsäure versetzt. Nach Verschwinden der Bromfärbung war eine farblose Kristallmasse ausgefallen, die aus Essigsäure und Essigester umkristallisiert wurde: 4,3 g farblose Kristalle vom Schmp. 182,5° (korr.).

$C_{14}H_{10}O_2Br_2$ (369,8). Ber. Br 43,20. Gef. Br 43,03.

1,5-Naphthalin-dicarbonsäure-dimethylester. 1,06 g (0,005 Mol) 1,5-Diacetyl-naphthalin (aus Naphthalin) wurden mit verd. KOH (1,5 g in 200 ccm Wasser) versetzt und unter Rühren bei 40 bis 50° mit 4 g Kaliumpermanganat oxydiert. Nach Filtrieren vom Mangandioxydhydrat wurde angesäuert, ausgeäthert und abgedampft. Der farblose, feste Rückstand wurde mit 20 ccm konz. Schwefelsäure einige Min. auf 30 bis 40° erwärmt und nach Beendigung der Gasentwicklung in Wasser gegossen. Der so erhaltene Niederschlag von 1,5-Naphthalin-dicarbonsäure wurde auf bereits früher beschriebene Weise über das Dichlorid in den Dimethylester übergeführt: 0,35 g 1,5-Naphthalin-dicarbonsäure-dimethylester vom Schmp. und Mischschmp. 120°²⁴. Dasselbe Ergebnis hatte eine Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung bei etwa 80°.

Reindarstellung des 2-Äthyl- und 2,3-Dimethyl- cinchoninsäuremethylesters.

Beitrag zur Methode des Warmabsaugens IV.

Von

J. Lindner, Innsbruck.

(Eingelangt am 11. April 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1950.)

Das Warmabsaugen als Reinigungsverfahren beruht auf teilweisem Schmelzen einer Substanz in Berührung mit einer aufsaugenden porösen Masse. Schließt man aus einer Schmelzpunktserniedrigung auf eine Verunreinigung, richtiger Begleitsubstanz, so muß sich diese folgerichtig in der zuerst auftretenden Schmelze anreichern. Der fest gebliebene Anteil muß demnach einen erhöhten und bei zunehmendem Schmelzen einen zunehmenden Reinheitsgrad aufweisen. Diese Erwartung erfüllte sich erstmals¹ an einem Chinaldinderivat, das üblichen Reinigungsmethoden hartnäckig widerstand, durch Erwärmen auf porösem Ton aber unschwer einheitlich erhalten und identifiziert werden konnte. Der Vorgang bewährte sich in gleicher Weise in einer Reihe folgender Arbeiten². Der Sinn der Methode, ihre physikalisch-chemischen Grundlagen, die Bedingungen für die Anwendbarkeit sind in einer besonderen Abhandlung³ (im folgenden als Mittlg. I bezeichnet) dargelegt und an einem Modellversuch mit Diphenyl und Diphenylamin erläutert worden. Herr Prof. L. Kofler, auf das Verfahren und seine Brauchbarkeit im Falle von Schmelzpunktsbestimmungen in persönlicher Aussprache hingewiesen, hat es zu gleicher Zeit in einer Arbeit mit R. Wannenmacher⁴ erprobt und auf eine für seine Zwecke geeignete Form um-

¹ J. Lindner, M. Djulgerowa und A. Mayr, Mh. Chem. 44, 337 (1923).

² J. Lindner und Mitarbeiter, Mh. Chem. 46, 231 (1925); 72, 330, 354, 361 (1939).

³ J. Lindner, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 231 (1941).

⁴ L. Kofler und R. Wannenmacher, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 1388 (1940).

modifiziert. Unter Hervorhebung seiner Vorteile ist es auch in die bekannte Monographie⁵ von *L. und A. Kofler* aufgenommen worden.

Während ich auf die Erwähnung einer ähnlichen Arbeitsweise in der Literatur nicht hinzuweisen wußte, geben *L. und A. Kofler* an, daß „Erwärmen auf Ton von *Braun*⁶ und später von *Lindner*^{1, 2} mit gutem Erfolg zur Trennung von Chinolin- und Chinaldinderivaten benutzt“ worden sei. Die Originalität der Methode, die ich zwar nicht als sicher feststehend hinstellen konnte, wäre damit entscheidend in Abrede gestellt. Gegenüber dem Warmabsaugen nach näherer Festlegung in der erwähnten, von *L. und A. Kofler* nicht angeführten Mittlg. I³ weist aber der Vorgang *Brauns* und seiner Mitarbeiter grundlegende Unterschiede auf, die schon in der verfolgten Absicht, in der Art der Durchführung und besonders in der Auffassung der sich abspielenden Vorgänge zur Geltung kommen. Während das Warmabsaugen auf die Reinigung einer Substanz ausgeht, indem ein möglichst vollständiges Absaugen der Begleitstoffe durch Vermittlung eines mitschmelzenden Anteiles der Substanz bei entsprechend gesteigerter Temperatur bewirkt wird, müßte der Absaugvorgang bei *v. Braun* und Mitarbeitern die angenommene „Trennung“ einer binären Mischung in die beiden einheitlichen Komponenten herbeigeführt haben, indem im untersten Temperaturbereich der Verflüssigung die feste Substanz den Begleitstoff vollständig abgegeben hätte, letzterer aber einheitlich vom porösen Ton aufgenommen worden wäre. Der Vorgang stünde mit der Darlegung in Mittlg. I in vollem Widerspruch.

Um das Unzutreffende in der Gleichstellung der beiden Arbeitsvorgänge und das Maßgebende im Reinigungsprozeß klar herauszustellen, ist der Versuch zur neuerlichen Herstellung der von *J. v. Braun, W. Gmelin* und *A. Schultheiß*⁶ behandelten Mischung und zu ihrer wirkamen Trennung, in erster Linie durch den Absaugvorgang, unternommen und mit Erfolg durchgeführt worden. Die auf der Anwendung der Absaugmethode beruhenden Ergebnisse und die dabei erreichten Vervollkommnungen der Methode selbst sind in zwei Abhandlungen (Mittlg. II⁷ und III⁸ über Warmabsaugen) in der „Mikrochemie“ veröffentlicht worden. Eine Behandlung der vorwiegend organisch-chemischen Fragen wurde für die vorliegende Wiedergabe vorbehalten.

⁵ *L. und A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck. 1948. — Vgl. auch *L. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Beiheft z. Z. d. Ver. Dtsch. Chem., Nr. 46 (1940).

⁶ *J. v. Braun, W. Gmelin* und *A. Schultheiß*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1338 (1923).

⁷ *J. Lindner*, Mikrochem. **34**, 382 (1949).

⁸ *J. Lindner*, Mikrochem. **35** 205 (1950).

Das fragliche Gemisch der genannten Autoren bestand aus den isomeren Methylestern der 2-Äthyleinchoninsäure, im folgenden Ester A, und der 2,3-Dimethyleinchoninsäure, Ester B. Das Gemisch der beiden Säuren wurde, wie auch von den Obgenannten, durch Kondensation von Isatin mit Methyläthylketon nach *W. Pfitzinger*⁹ erhalten und nach *v. Braun* und Mitarbeitern über die Silbersalze in das Gemisch der Ester übergeführt. Das Vakuumdestillat der letzteren erstarrte zu einer Kristallmasse, die sich im Bereich von weniger als 35° bis mehr als 100° verflüssigte, während die älteren Autoren 37 bis 95° angeben. Die höhere Temp. erklärte sich einfach aus dem deutlichen Absetzen von Kriställchen des Esters B (siehe unten) in der Schmelzpunktkapillare. Das tiefere Einsetzen des Schmelzbegins könnte zum Teil auf ein abweichendes Erfassen der ersten unscharfen Erscheinungen bei der Schmelzpunktbestimmung zurückzuführen sein, wie im folgenden Falle. Indessen ist eine stärkere Verunreinigung als bei den Vorgängern mit einem Nebenprodukt der Herstellung nicht ausgeschlossen.

Bei *v. Braun* und Mitarbeitern gestattete die unscharf schmelzende Masse „in unerwartet einfacher Weise eine Trennung in zwei Komponenten“. Man brauchte sie bloß auf porösem Ton auf 40° zu erwärmen. Der feste Rückstand schmolz bei 120 bis 121° und wurde als Ester B erkannt. Der in den Ton gegangene Anteil, mit Äther extrahiert und im Vakuum destilliert, schmolz „scharf bei 38°“ und sollte den Ester A darstellen.

In Nachahmung dieses Vorganges habe ich kleine Mengen des kristallisierten Körpers nach näherer Angabe der Mittlg. I in dünner Schicht zwischen zwei Tonscherben auf 40° erwärmt. Der weiße, fest gebliebene Rückstand zeigte zwar eine auffällige vollständige Verflüssigung in der Kapillare bei 120 bis 121°, unbestreitbare Schmelzerscheinungen traten aber schon zwischen etwa 110 und 115° ein. Wie zu erwarten, lag also der Ester B nach der Behandlung bei 40° (Absaugen der eutektischen Schmelze) noch nicht vollständig einheitlich vor. Gleiche Behandlung bis 116° im Sinne des Warmabsaugens bewirkte eine Erhöhung des Schmp. auf 122 bis 123° (vgl. Mittlg. II), der sich auch durch Umkristallisieren des Esters aus organischen Lösungsmitteln, z. B. Petroläther, bestätigen ließ.

Zur Gewinnung des leicht schmelzenden Anteiles wurde die ursprüngliche Kristallmasse nach näherer Angabe in Mittlg. II unter Verwendung von Glasfiltern bei 37,5 bis 38°, der mutmaßlichen eutektischen Temp. der Mischung A + B, einer Filtration unterworfen. Das erstarrte Filtrat wich im Schmelzvorgang noch auffälliger vom leicht schmelzbaren Anteil bei *v. Braun* und Mitarbeitern ab, als es bei den anfänglichen Massen (siehe oben) der Fall war. Durch Abpressen auf Ton in üblicher Art und partielle Fällung der Verbindungen aus salzsaurer Lösung mit Kaliumjodid wurde, ebenfalls nach Mittlg. II, ein Produkt erhalten, das zwischen etwa 35 und 40° schmolz, stets noch abweichend von der Substanz *v. Brauns* und seiner Mitarbeiter. Für die Gewinnung des reinen Esters A aus diesem Produkte, die nach Mittlg. II durch Warmabsaugen gelungen war, wurde, wie oben bei B, ebenfalls im Wege einer üblichen Trennungsmethode eine Bestätigung zu erlangen gesucht, womöglich eine vorteilhafte Trennung nach Maßgabe der in Mischung vorhandenen Substanzmengen.

Versuche mit Fällung der Jodide, mit Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln u. dgl. führten zu keinem befriedigenden Erfolg, feststellbare Wirkungen konnten aber mit Umkristallisieren des Chlorides aus Aceton, aus Aceton-Äther-Mischung, anscheinend auch aus Alkohol-Äther-Mischung

⁹ *W. Pfitzinger*, J. prakt. Chem. (2) 56, 283 (1897).

erreicht werden. Die Fällung wurde durch Abkühlung oder durch Zufügung von mehr Äther hervorgerufen. Die Schmp. konnten so auf etwa 39 bis 40° gesteigert werden, doch lagen die gereinigten Substanzen nur in Bruchteilen des Ausgangsproduktes vor, so daß eine wiederholte Vornahme des Prozesses nicht möglich war. Immerhin konnte der Beweis erbracht werden, daß sich eine Substanz mit einem Schmp. von mehr als 38° auch auf diesem Wege isolieren läßt.

Der richtige Schmp. der Reinsubstanz A konnte nach einem vervollkommenen Absaugvorgang zufolge Mittlg. III mit 41° festgestellt werden. Wie zu erwarten war, gibt dieser Ester A mit B Schmelzpunktniedrigungen und bei einem Verhältnis von etwa 89,5% A auf 10,5% B ein eutektisches Gemisch, das bei 35 bis 36° schmilzt (Mittlg. II). Damit ist eindeutig erwiesen, daß die Substanz mit einem Schmp. von scharf (?) 38° nach Angabe der älteren Autoren nicht der einheitliche Ester A sein konnte. Ein rationeller Weg zur „Trennung“ der Komponenten A und B, die in der Mischung vorlagen, konnte demnach nicht gefunden werden.

Der Ester B schied sich aus organischen Lösungsmitteln in Drusen aus übereinandergeschichteten Platten aus. Gut ausgebildete Einzelkristalle entstanden beim Stehen oder Abkühlen einer wäßr.-alkohol. Lösung, meist in länglicher Sechseckform, manchmal in längeren Leisten mit doppelt oder vereinzelt mit einfach abgeschrägtem Ende. In gleichen, scharf abgegrenzten Formen wurde er vielfach bei der Mikroschmelzpunktbestimmung beobachtet.

Der Ester A ist schwerer in gut ausgebildeten Kristallen zu erhalten. In wäßr.-alkohol. Lösung bildeten sich prismatische starke Täfelchen, manchmal auch Leisten, mit schrägen Abschlußflächen, die anscheinend entweder zur schmalen oder zur breiten Prismafläche geneigt sein können. — Das Chlorid von A schied sich aus der Lösung in dünnen Nadeln aus, die unter Umständen die Mutterlauge mit einem feinen Gitterwerk durchsetzten.

Als Ergebnis der Untersuchung kann festgestellt werden, daß der Absaugvorgang, wie er von *v. Braun* und Mitarbeitern ausgeführt wurde, die beiden Ester A und B nicht in der von ihnen angenommenen Einheitlichkeit geliefert hat, die durch den Vorgang des „Warmabsaugens“ bezweckt wird und erreicht werden kann. Anzunehmen ist aber, daß der reiner gewonnene Körper B, der fest auf dem Ton zurückblieb, eine für die Untersuchung der Autoren hinreichende Einheitlichkeit aufwies. Das ungleiche Mischungsverhältnis der eutektischen Schmelze (siehe Mittlg. II) hatte weiter zur Folge, daß der methodisch ungeeignete Vorgang auch im leicht schmelzenden Anteil die vorausgesetzte Verbindung A doch in stark überwiegender Menge auftreten ließ.

Bezüglich der Praxis des Warmabsaugens, die für den organischen Chemiker Interesse beanspruchen kann, muß auf die wiederholt genannten Mittlg. I³, II⁷ und III⁸ verwiesen werden. Die Gewinnung des Esters A in vollkommener Reinheit hat im Vergleich zu den bisherigen Erfahrungen erhöhte Anforderungen gestellt, indem die befriedigenden Erfolge sonst mit geringerer Mühe und Präzision erzielt werden konnten. Eine wenigstens teilweise Erklärung kann mit folgendem Hinweis gegeben werden:

Das Emporschnellen des Schmelzpunktes einer Substanz kann nach einmaligem Absaugen um so stärker und auffälliger hervortreten, je mehr sie von Anfang vermischt und der Schmelzpunkt erniedrigt war. Für den erzielten Reinheitsgrad ist daher mit der Größe des Ausschlages kein Maßstab gegeben. Mit der Erscheinung hängt zusammen, daß schon das Absaugen der eutektischen Schmelze, das heißt das Absaugen bei der tiefstmöglichen Temperatur, einen bedeutsam erscheinenden Erfolg erbringen kann. Für die Entfernung des letzten Restes von Begleitstoffen muß nach Darlegung an früheren Stellen beim Absaugen zu höheren Temperaturen übergegangen werden, die wegen des engen Bereiches, in dem sich die Schmelztemperaturen nunmehr bewegen, genauer eingehalten werden müssen und keine Wirkungen im vorerwähnten Ausmaß äußern können.

Die den Abhandlungen zugrunde liegenden Arbeiten sind am chemischen Institut der Universität ausgeführt worden, was mir durch das freundliche Entgegenkommen Herrn Prof. *E. Hayeks* ermöglicht war. Es sei ihm hiefür auch an dieser Stelle der gebührende Dank ausgesprochen.

Untersuchungen über α -Amino-N-carbonsäureanhydride VI.

Von

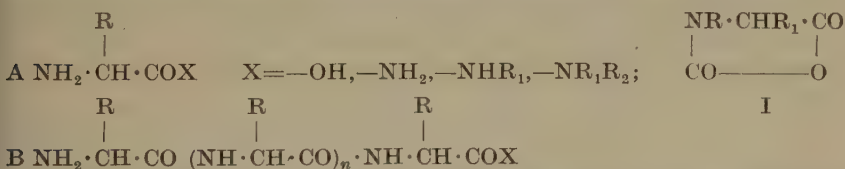
F. Wessely, K. Riedl und H. Tuppy.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 25. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1950.)

Die erstmalig von *H. Leuchs*¹, später auf anderem Wege von *Th. Curtius*² dargestellten α -Amino-N-carbonsäureanhydride (I) sind hinsichtlich ihrer Reaktion mit Wasser und organischen Basen von *F. Wessely* und Mitarbeitern³ etwas näher untersucht worden. Neben der Bildung der entsprechenden Derivate der Aminosäuren (A) tritt abhängig von der Natur des Carbonsäureanhydrids und des zersetzenden Reagens auch die Bildung höhermolekularer Verbindungen (B) ein, in welchen die einzelnen Aminosäurereste peptidartig verknüpft sind.



In neuerer Zeit haben die α -Amino-N-carbonsäureanhydride wieder das Interesse der Forschung erregt. Vor allem die hochmolekularen Verbindungen wurden zu physikalisch-chemischen Untersuchungen und zu Vergleichen mit natürlichen Proteinen herangezogen. Sie stellen die

¹ *H. Leuchs*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 857 (1906). — *H. Leuchs* und *W. Manasse*, ibid. **40**, 3235 (1907). — *H. Leuchs* und *W. Geiger*, ibid. **41**, 1721 (1908).

² *Th. Curtius* und *W. Sieber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1543 (1922). — *Th. Curtius*, J. prakt. Chem. **125**, 211 (1930).

³ *F. Wessely*, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **146**, 72 (1925). — *F. Sigmund* und *F. Wessely*, ibid. **157**, 91 (1926). — *F. Wessely* und *F. Sigmund*, ibid. **159**, 102 (1926). — *F. Wessely* und *M. John*, Mh. Chem. **48**, 1 (1927); Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **170**, 38 (1927).

besten heute zugänglichen Proteinmodelle dar⁴. Auch zur Synthese von Peptiden, von welchen schon von dem einen von uns (F. W.)³ einige dargestellt wurden, sind die N-Carbonsäureanhydride wieder herangezogen worden⁵.

Wir haben vor einiger Zeit die Untersuchung dieser Körperklasse in verschiedenen Richtungen wieder aufgenommen und berichten hier über einige Zersetzungsversuche von α -Amino-N-carbonsäureanhydriden mit Wasser, verdünnten Säuren und Basen.

Bei der Zersetzung des Glycin-N-carbonsäureanhydrids mit Wasser hat der eine von uns (F. W.)³ vor längerer Zeit gefunden, daß die Art der erhaltenen Reaktionsprodukte von der Menge Wasser abhängt, die auf eine bestimmte Quantität des Carbonsäureanhydrids einwirkt. Eine quantitative Glykokollbildung tritt erst ein, wenn das Carbonsäureanhydrid in einem ungefähr 3000fachen Überschuß von Wasser gelöst reagiert. Auf die Art der Reaktionsprodukte, die sich in einer konzentrierteren Lösung bilden, wurde damals nur auf Grund der Bestimmung des Aminostickstoffes geschlossen, nachdem sich auch herausgestellt hatte, daß die Kohlensäure quantitativ abgespalten wird. Auf Grund der gefundenen Aminostickstoffwerte muß es sich bei den in konzentrierter wäßriger Lösung gebildeten Stoffen um Peptide handeln. Es blieb aber ungewiß, ob sich bei der in Frage stehenden Reaktion Peptide aller möglichen oder solche bestimmter Kettenlängen bilden.

Die Beantwortung der aufgeworfenen Frage ist heute durch das Verfahren der Verteilungschromatographie⁶ wesentlich erleichtert worden. Wenn man auch nicht erwarten kann, mit Hilfe der Verteilungschromatographie das gesamte „Spektrum“ der bei der Wasserzersetzung des Glycin-N-carbonsäureanhydrids gebildeten Peptide zu erhalten, so ermöglicht sie doch eine zuverlässige qualitative Analyse des in Wasser löslichen Gemisches der niederen Glycylpeptide.

Bei den Zersetzungen des Glycin-N-carbonsäureanhydrids verfahren wir etwas anders als früher. Dieses wurde, um bei Beginn der Zersetzung im homogenen Medium arbeiten zu können, in Dioxan oder Aceton gelöst und dann mit der entsprechenden Menge Wasser versetzt. Die Werte

⁴ K. H. Meyer und Y. Go, *Helv. chim. Acta* **17**, 1488 (1934). — Y. Go und H. Tani, *Bull. chem. Soc. Japan* **14**, 510 (1939). — R. B. Woodward und C. H. Schramm, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 1551 (1947). — E. Katchalsky, I. Grossfeld und M. Frankel, *ibid.* **70**, 2094 (1948). — W. E. Hanby, S. G. Waley und J. Watson, *Nature (London)* **161**, 132 (1948). — M. Frankel und A. Berger, *ibid.* **163**, 213 (1949). — C. J. Brown, D. Coleman und A. C. Farthing, *ibid.* **163**, 834 (1949). — W. T. Astbury und C. E. Dalglish, *ibid.* **162**, 596 (1948).

⁵ I. Leggett Bailey, *Nature (London)* **164**, 889 (1949).

⁶ R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin, *Biochemic. J.* **38**, 224 (1944); **41**, 590 (1947).

der Tabelle 1 zeigen gute Übereinstimmung mit den früher erhaltenen Ergebnissen, nur sind die Aminostickstoffwerte durchwegs etwas niedriger gefunden worden. Es bilden sich also größere Mengen höherer Peptide. Die Unterschiede zwischen den Versuchen, bei welchen Dioxan und Aceton als Lösungsmittel verwandt wurden, sind gering. Wir können noch nicht entscheiden, worauf die festgestellten Unterschiede beruhen.

Tabelle 1.

0,1516 g Glycin-N-carbonsäureanhydrid = 1,5 Millimol, gelöst in a) 5 ml Dioxan, b) in 5 ml Aceton, c) ohne Lösungsmittel, wurden mit den angegebenen Wassermengen bei Zimmertemperatur versetzt. Die in den Spalten a, b, c angegebenen Zahlen bedeuten den Quotienten $\frac{\text{Amino-N}}{\text{Gesamt-N}}$ ⁷. In den Spalten a₁, b₁, c₁ ist die daraus berechenbare durchschnittliche Kettenlänge der Glycylpeptide angegeben.

Vers. Nr.	H ₂ O-Menge in ml	a	a ₁	b	b ₁	c	c ₁
1	1	0,06	17	—	—	0,1	10
2	3	0,12	8,4	0,08	12,5	0,22	4,5
3	5	0,15	6,7	0,11	9,1	0,28	3,6
4	10	0,24	4,2	0,23	4,3	0,52	1,9
5	20	0,45	2,2	0,57	1,75	0,78	1,3
6	50	0,8	1,25	—	—	0,96	1,04

Die Temperatur, bei der die Zersetzung vorgenommen wird, hat in dem untersuchten Intervall 15 bis 75° wenig Einfluß auf die Kettenlänge, wie aus den Zahlen der Tabelle 2 hervorgeht.

Tabelle 2.

0,1516 g Glycin-N-carbonsäureanhydrid, gelöst in 5 ml Dioxan wurden mit 5 ml Wasser bei den angegebenen Temperaturen versetzt.

Vers. Nr.	Temperatur in C°	Amino-N	Durchschn. Kettenlge.	Zeit ⁸
		Gesamt-N		
7	15	0,16	6,2	2
8	30	0,15	6,7	1,5
9	45	0,15	6,7	1,25
10	60	0,14	7,2	0,5
11	75	0,12	8,4	0,25

Ein Unterschied in den erhaltenen Aminostickstoffmengen zeigt sich je nach der Menge des zur Lösung des Carbonsäureanhydrids verwendeten Lösungsmittels (Tabelle 3). Verdünnte Lösungen ergeben, mit der gleichen Menge Wasser zersetzt, einen kleineren Amino-N-Wert. So

⁷ Bestimmt durch Formoltitration.

⁸ In Minuten, nach welcher eine Trübung eintritt.

erklären sich auch die Unterschiede in den Aminostickstoffmengen bei den oben besprochenen Wasserzersetzen des Glycin-N-carbonsäureanhydrids (Tabelle 1) nach der alten Methode (Spalte c) bzw. der neuen Methode (Spalte a und b).

Tabelle 3.

0,1516 g Glycin-N-carbonsäureanhydrid in verschiedenen Mengen von a) Dioxan, b) Aceton gelöst und bei Zimmertemperatur mit 5 ml Wasser versetzt, ergeben die unter a und b angegebenen Quotienten $\frac{\text{Amino-N}}{\text{Gesamt-N}}$ und die unter a_1 und b_1 verzeichneten durchschnittlichen Kettenlängen.

Vers. Nr.	ml Lsgm.	a	a_1	b	b_1
12	3	0,17	5,9	0,13	7,7
13	5	0,15	6,7	0,11	9,1
14	20	0,10	10,0	0,08	12,5

Wir haben auch die Zersetzungen von Glycin-N-carbonsäureanhydrid mit verdünnter NaOH und HCl, die von dem einen von uns (F. W.)³ früher kurz beschrieben worden waren, teilweise unter etwas abgeänderten Bedingungen wiederholt und die früheren Ergebnisse bestätigen können. Es fällt der niedrige Aminostickstoffgehalt der Lösungen auf, die bei der Zersetzung mit 0,1 n und 0,01 n Lauge erhalten wurden, denn er liegt niedriger als der bei der Zersetzung mit reinem Wasser erhaltene.

Tabelle 4.

0,1516 g Glycin-N-carbonsäureanhydrid wurden in 5 ml Dioxan gelöst und mit 5 ml des Reagens versetzt. In der Spalte a ist der Quotient $\frac{\text{Amino-N}}{\text{Gesamt-N}}$ in Spalte a_1 die durchschnittliche Kettenlänge angegeben. In Spalte b und b_1 sind die entsprechenden Werte enthalten, die bei der Zersetzung mit dem betreffenden Reagens ohne Verwendung eines Lösungsmittels erhalten wurden.

Vers. Nr.	Reagens	a	a_1	Zeit ⁹	b	b_1
15	0,1 n HCl	0,69	1,45	klar	0,93	1,07
16	0,01 n HCl	0,29	3,5	20 Min.	0,73	1,37
17	0,001 n HCl	0,18	5,5	6 „	0,37	2,70
18	H ₂ O	0,15	6,7	5 „	0,27	3,70
19	0,001 n NaOH ...	0,13	7,7	10 Sek.	—	—
20	0,01 n NaOH	0,08	12,5	1 „	—	—
21	0,1 n NaOH	—	—	1 „	0,07	14,3
22	1 n NaOH	—	—	klar	1,0	1,0

⁹ Nach welcher eine Trübung eintritt. Sie gilt für die Zersetzungsversuche, die unter Verwendung von Dioxan angestellt wurden.

Für die papierchromatographische Untersuchung wurden folgende Zersetzungslösungen ausgewählt:

Vers. Nr.	Gesamt-N	Durchschn. Kettenlänge
	Amino-N	
4 a	0,24	4,2
6 a	0,80	1,3
16 a	0,29	3,4
20 a	0,08	12,5

Soferne sich ein unlöslicher Niederschlag abgeschieden hatte, wurde er abfiltriert. Seine Menge betrug z. B. bei Versuch 4a 53,5 mg. Die Zersetzungslösungen der Versuche 16a und 20a wurden vor dem Abfiltrieren auf neutrale Reaktion gebracht. Nach dem Konzentrieren der Filtrate auf 1 ml (bei Versuch 20a mußte auf 0,3 ml konzentriert werden) wurden zur chromatographischen Trennung 5 bis 8 μ l am oberen Ende des Papierstreifens (*Whatman* Nr. 1) aufgetragen. Als bewegliche Phase verwendeten wir entweder: a) Phenol-0,2-%iges Ammoniak oder b) ein Gemisch von Eisessig-Butanol-Wasser (1:4:5). Die beiden Gemische ergänzen sich gut. In Phenol gelingt eine besonders gute Trennung des Glykokolls von den Peptiden. Diese selbst werden mit Phenol-Ammoniak wohl auch noch weiter aufgelöst, aber die Trennung des Tetra- und Pentapeptides ist nicht mehr scharf. Zur absolut sicheren Identifizierung der höheren Peptide ist das Gemisch Eisessig-Butanol-Wasser besser geeignet. Da nach 20stündiger Laufzeit (das heißt, wenn die Lösungsmittelfront das untere Ende des Filtrierpapierstreifens erreicht hatte) die Glycylpeptide wegen ihrer voneinander nur wenig verschiedenen R_F -Werte noch nicht getrennt waren, wurde die Laufzeit verlängert und das Lösungsmittel über das Papierende hinaus abtropfen gelassen. Man kann auch den Streifen aus einem engen Schlitz im Boden der Kammer austreten lassen, damit das Eisessig-Butanol-Wasser-Gemisch vom Streifenende verdunsten kann. In diesen Fällen wurde auf die R_F -Messung verzichtet und mit einer künstlich bereiteten Vergleichslösung gearbeitet. In Tabelle 5 sind die R_F -Werte des Glykokolls und der reinen Glycylpeptide bis einschließlich des Pentapeptides für die beiden von uns verwendeten beweglichen Phasen enthalten. Die R_F -Werte bis zum Tripeptid waren schon von *R. Consden* und Mitarbeiter für Phenol-Ammoniak als beweglicher Phase festgestellt worden. Unsere Werte stimmen unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die englischen Autoren ihre Bestimmungen auf *Whatman* Nr. 4 ausgeführt haben, gut überein. Wie die Werte der Tabelle 5 zeigen, bewegen sich die Peptide in Phenol-Ammoniak um so schneller, je mehr Glycylreste sie enthalten. Im Butanol-Eisessig-Wasser-Gemisch zeigen sie das umgekehrte Verhalten.

Tabelle 5.
 R_F -Werte, Whatman Nr. 1, $T = 20$ bis 22°C .

Substanz	Eisessig-Bu- tanol-Wasser 1:4:5	Phenol-0,2% Amoniak KCN-Zusatz
Glykokoll.....	0,16	0,42
Glycylglycin	0,15	0,58
Di-glycylglycin	0,14	0,66
Tri-glycylglycin	0,12	0,71
Tetra-glycylglycin	0,10	0,76

Die Glycylpeptide wurden in bekannter Weise durch systematischen Aufbau mit Hilfe von Chloracetylchlorid und nachfolgender Aminierung hergestellt. Sie erwiesen sich als chromatographisch einheitlich. Das künstliche Peptidgemisch, das wir am Streifen neben der Zersetzungslösung laufen ließen, war folgend zusammengesetzt: 23,4 mg Glykokoll, 43,1 mg Dipeptid, 33 mg Tripeptid, 32,5 mg Tetrapeptid, 33,7 mg Penta-peptid, gelöst in 5 ml H_2O . Abb. 1 zeigt das Chromatogramm einer Vergleichslösung. Genau die gleichen Bilder wurden bei der Chromatographie der oben angeführten Zersetzungslösungen erhalten. Wir fanden in ihnen immer Glykokoll und die Peptide bis zum Penta-peptid. Quantitative Angaben über die relativen Mengen-verhältnisse der Aminosäuren und der Peptide können wir allerdings auf Grund unserer Versuche nicht machen, aber sie berechtigen zum Schluß, daß nicht die Bildung bestimmter Kettenlängen bevorzugt eintritt. Es ist natürlich die Kettenlänge abhängig von der Menge Wasser, das zur Zersetzung angewandt wird, derart, daß jene mit steigender Wassermenge immer kürzer, bzw. mit kleinen Wassermengen länger wird. So ließ sich aus dem Chromatogramm der Zersetzungslösung 6a deutlich das Überwiegen von Glykokoll feststellen. Im Extremfall, also mit sehr viel Wasser, wird die Bildung von Glykokoll praktisch quantitativ verlaufen. Mit abnehmender Wassermenge tritt die Bildung von Glykokoll auf Kosten der Peptide zurück. Ähnliches tritt auch bei der Zersetzung mit Laugen bestimmter Konzentration ein. So mußte, wie oben erwähnt, die Zersetzungslösung des Versuches 20a viel stärker als die der anderen Versuche konzentriert werden, um überhaupt das Glykokoll und die Peptide bis zum Penta-peptid nachzuweisen. Es entstehen aber immer Gemische und es

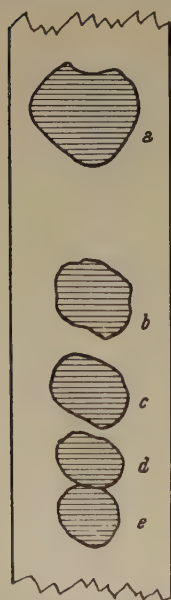


Abb. 1. Papierchromatogramm entwickelt mit Phenol-0,2% NH_3
a... Glykokoll,
b... Glycylglycin,
c... Diglycylglycin,
d... Triglycylglycin,
e... Tetraglycylglycin.

ist sicher, daß auch bei der Zersetzung von festem Glycin-N-carbonsäureanhydrid mit Wasserdampf bei Zimmertemperatur kein einheitliches Polypeptid gebildet wird. Leider erlauben es die Löslichkeitsverhältnisse dieser hochmolekularen Glycylpeptide nicht, Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen, so daß die durchschnittliche Kettenlänge ungewiß bleibt. K. H. Meyer und Go⁴ haben sie auf Grund ihrer Versuche zu 2000 angenommen.

Die bisher erwähnten, am Glycin-N-carbonsäureanhydrid erhobenen Befunde dürfen aber nicht ohne weiteres auf andere Amino-N-carbonsäureanhydride übertragen werden. Wir berichten hier über vorläufige Versuche an am Stickstoff alkylierten N-Carbonsäureanhydriden.

Tabelle 6.

Es wurden stets 1,5 Millimol des N-Carbonsäureanhydrids in 5 ml Dioxan gelöst und mit 1 ml Wasser versetzt.

Substanz	Quotient Amino-N Gesamt-N	Durchschn. Kettenlänge.	Bemerkungen
$\begin{array}{c} \text{NR} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \qquad \qquad \\ \text{CO} \text{---} \text{O} \end{array}$			
R = H	0,06	17	Nach 5 Min. Beginn einer festen Ausscheidung
R = CH ₃	0,28	3,6	Nach längerem Stehen Abscheidung von Tröpfchen
R = C ₂ H ₅	0,87	1,15	Nach längerem Stehen Abscheidung von Tröpfchen
R = n-Propyl	0,88	1,14	Klar bleibende Lösung
R = Isobutyl	0,80	1,25	" " "
R = sec. Butyl	0,72	1,40	" " "
R = n-Amyl	0,81	1,25	" " "
R = Cyclohexyl	0,65	1,54	" " " ¹⁰
R = C ₆ H ₅ CH ₂	0,59	1,70	" " " ¹¹
R = C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ ..	0,85	1,17	Nach einigen Stdn. Abscheidung farbloser Kristalle

Aus den Zahlen der Tabelle 6 geht hervor, daß die Bildung höherer Peptide stark zurücktritt, wenn die Kettenlänge des Alkylrestes zunimmt. Die Reaktionsprodukte sind noch nicht in allen Fällen näher untersucht worden. Es dürften hauptsächlich Aminosäuren entstehen, daneben aber auch Diketopiperazine.

¹⁰ Neben der Aminosäure als Hauptprodukt wurde auch das entsprechende Diketopiperazin im Reaktionsprodukt nachgewiesen.

¹¹ Nach dreitägigem Stehen schieden sich aus der wäßr. Lösung weiße Kristalle in kleiner Menge ab, die sich als 1,4-Dibenzyl-2,5-diketopiperazin erwiesen.

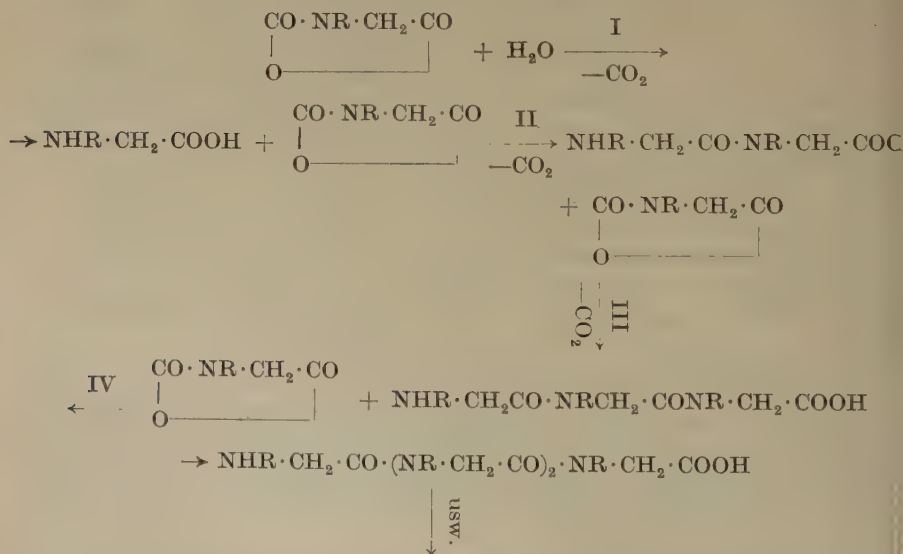
Beim Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid wurden auch Versuche mit verschiedenen Wassermengen durchgeführt und die abgespaltene CO_2 -Menge quantitativ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 enthalten.

Tabelle 7.

1,5 Millimol Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid wurden mit der angegebenen Menge Wasser ohne Anwendung eines Lösungsmittels zersetzt.

ml Wasser	gefunden CO_2 in %	Quotient $\frac{\text{Amino-N}}{\text{Gesamt-N}}$	Durchschn. Kettenlänge.
1	97	0,53	1,8
5	99	0,85	1,2
10	98	1,00	1,0

In einer früheren Arbeit haben wir ein vorläufiges Reaktionsschema für die Einwirkung von Basen auf N-Carbonsäureanhydride aufgestellt, das die Bildung der verschiedenen hochmolekularen Reaktionsprodukte beschreiben sollte. Wenn wir dieses auf die Wasserzersetzung der Amino-N-carbonsäureanhydride übertragen, so kommen wir zu folgender Formelreihe:



Wir haben also Folgereaktionen vor uns und die Ausbeute an den verschiedenen Reaktionsprodukten muß von den relativen Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen abhängen. Hat sich durch Reaktion I

Aminosäure oder eine formelmäßig nicht wiedergebbare Vorstufe der Aminosäure gebildet, so konkurriert dieser Stoff mit dem Wasser um das noch nicht umgesetzte Carbonsäureanhydrid, das als Acylierungsmittel wirkt. Wird die Aminosäure rascher als das Wasser acyliert, erhalten wir Peptide, und zwar um so höhermolekulare, je kleiner die Geschwindigkeit der Reaktion des Carbonsäureanhydrids mit Wasser gegen die der anderen Reaktionen ist. Es ist also zu verstehen, daß die durchschnittliche Kettenlänge der Glycylpeptide mit abnehmender Konzentration des Zersetzungsreagens Wasser größer wird.

Einer besonderen Erörterung bedarf noch die von uns beobachtete Erscheinung, daß bei der Zersetzung mit verdünnter NaOH zunächst längere Peptidketten entstehen als bei der Zersetzung mit reinem Wasser. Unsere Versuche deuten darauf hin, daß bei größeren pH-Werten als 7 zunächst die Reaktion II und die folgenden rascher verlaufen als bei pH 7. Der Grund kann darin liegen, daß bei größeren pH-Werten das Glykokoll und die Peptide zu einem kleineren Teil in der Zwitterionenform vorliegen werden als in reinem Wasser. Die zwitterionischen Formen werden nicht acylierbar sein. Daß mit n NaOH quantitative Glykokollbildung eintritt, ist wohl so zu erklären, daß durch die wesentlich größere OH-Ionenkonzentration die Geschwindigkeit der Reaktion I wesentlich stärker beschleunigt wird als die der anderen Folgereaktionen.

Bei den N-alkylierten N-Carbonsäureanhydriden müssen nach unserer Meinung die Verhältnisse so liegen, daß bei ihnen die relative Geschwindigkeit der Reaktion I wesentlich größer ist als die der anderen Folgereaktionen.

Experimenteller Teil.

Darstellung der α -Amino-N-carbonsäureanhydride.

A. Gewinnung der N-Alkyl-aminoessigsäuren und deren Carbalkoxyverbindungen.

Die am Stickstoff durch Äthyl-, *n*-Propyl-, *i*-Butyl-, *sec.* Butyl-, β -Phenyl-, äthyl- und Cyclohexyl- substituierten Aminoessigsäuren wurden mit Hilfe der Strecker-Synthese dargestellt: 1 Mol Alkylaminchlorhydrat wurde in einem Überschuß von 40%igem Formaldehyd (zirka 2 Mol) gelöst und unter Kühlung mit Eis-Kochsalzgemisch nach und nach mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von 1 Mol Natriumcyanid in möglichst wenig Wasser versetzt, so daß die Temp. zwischen -3° und $+3^{\circ}$ blieb. Während des Zugebens der Cyanidlösung scheidet sich bereits das Alkylaminoessigsäurenitril ab, das nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temp. im Scheidetrichter abgetrennt wurde; die wäßr. Lösung wurde noch mehrmals mit Äther ausgezogen. Die Ausbeuten an rohem Nitril waren fast immer quantitativ. Zur Verseifung des Nitrils ließ man dieses mit der dreifachen Gewichtsmenge konz. Salzsäure gemischt einige Stdn. bei Zimmertemp. stehen; hierauf wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und 6 bis 8 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach der Entfernung der überschüssigen Salzsäure durch Eindampfen wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit NaOH alkalisch gemacht und mit Wasserdampf solange destilliert, bis das Destillat

nicht mehr alkalisch reagierte. Der Kolbenrückstand wurde neuerlich mit Salzsäure angesäuert, zur Trockene verdampft und der Rückstand mit absol. Alkohol ausgezogen. Aus der heißen alkohol. Lösung schied sich das Chlorhydrat der Aminosäure manchmal schon beim starken Abkühlen, manchmal erst beim Einengen aus und wurde meistens aus Alkohol umkristallisiert. Die Schmp. decken sich mit den Angaben der Literatur.

Das N-Benzylglycinechlorhydrat wurde nach *Mason* und *Winder*¹², das N-n-Amylglycin nach *Cocker* und *Harris*¹³ dargestellt.

Zur Gewinnung der Carbalkoxyverbindungen wurden 1 Mol des Glycin-derivats, bzw. seines Chlorhydrats, in 2 n NaOH (1 Mol bei Verwendung der freien Aminosäure, bzw. 2 Mol beim Chlorhydrat) gelöst, unter Kühlung mit Eis mit 1,1 Mol Chlorkohlensäuremethyl- oder Äthylester versetzt und unter dauerndem Schütteln und Kühlen nach und nach mit $\frac{1}{2}$ Mol fester, wasserfreier Soda versetzt. Hierauf wurde noch bei gewöhnlicher Temp. weitergeschüttelt, bis keine CO₂-Entwicklung mehr auftrat und der Geruch nach dem Kohlensäureester verschwunden war. Nach dem Ansäuern der wäßr. Lösung wurden die Carbalkoxyverbindungen der Lösung mit Äther entzogen. Die Verbindungen stellten zähe Öle dar, die ohne weitere Reinigung verwandt wurden.

Das ebenfalls ölige Carbobenzoxysarkosin wurde entsprechend der Vorschrift von *Bergmann* und *Zervas*¹⁴ für das Carbobenzoxyglykokoll dargestellt.

B. N-Carbonsäureanhydride.

Für die Gewinnung des Glycin-N-carbonsäureanhydrids erwies sich die Vorschrift von *Go* und *Tani*¹⁵, die das Carbobenzoxyglykokoll mit SOCl₂ in das Chlorid überführen, das dann erhitzt wird, besser als die früher von uns angewandte³. Nach dem Verfahren der japanischen Autoren wurde in 84 bis 91% d. Th. das Carbonsäureanhydrid erhalten, das aus Dioxan umgelöst wurde.

Für die Darstellung des Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids bedeutet die Verwendung der Carbobenzoxyverbindung keinen Vorteil vor der Carbo-methoxy- oder Carbäthoxyverbindung. Nach diesem Verfahren wurden nur 34% d. Th. an Carbonsäureanhydrid erhalten.

Wesentlich bessere Ausbeuten erhielten wir nach einem neuen Verfahren, das auch bei der Darstellung anderer, am Stickstoff substituierter N-Carbonsäureanhydride gute Resultate ergab. Bei am Stickstoff nicht substituierten Aminosäuren versagt aber nach unseren bisherigen Ergebnissen diese Methode.

5,43 g Carbäthoxysarkosin wurden mit 12,5 ml Acetylchlorid und dem gleichen Vol. Essigsäureanhydrid 6 Stdn. unter Rückfluß auf 70° erwärmt. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Chlorids und Anhydrids im Vak. bei 70 bis 75° erstarrte der Rückstand beim Erkalten. Der feste Kuchen wurde zuerst mit Äther gewaschen und nach dem Trocknen durch einmaliges Umlösen aus Chloroform reines Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid vom Schmp. 99 bis 100° (Zers.) erhalten. Ausbeute 63% d. Th.

N-Äthyl-glycin-N-carbonsäureanhydrid. 1,86 g Carbäthoxyäthylglycin wurden mit 1,8 ml SOCl₂ zuerst auf 40°, dann im Vak. langsam auf 55° erhitzt (1 Std.). Das braune Reaktionsprodukt war weder durch starkes

¹² A. T. Mason und G. R. Winder, J. chem. Soc. London **65**, 188 (1894).

¹³ W. Cocker und L. Harris, J. chem. Soc. London **1940**, 1290.

¹⁴ M. Bergmann und L. Zervas, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1192 (1932).

¹⁵ Y. Go und H. Tani, Bull. chem. Soc. Japan **14**, 510 (1939).

Kühlen noch durch Kühlen der Chloroformlösung mit CO_2 -Acetongemisch zur Kristallisation zu bringen. Es ließ sich jedoch bei 0,005 mm bei 80 bis 90° Badtemp. unzersetzt in einer Ausbeute von 91,4% als schwach gelblich gefärbtes Öl gewinnen. Leicht löslich in Wasser, mittelmäßig löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 46,51, H 5,47. Gef. C 46,29, H 5,60.

N-n-Propyl-glycin-N-carbonsäureanhydrid. 2,81 g Carbäthoxypropylglycin wurden mit 1,4 ml SOCl_2 1 Std. auf 40°, dann im Vak. auf 65° erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Zur Reinigung wurde bei 0,08 mm und 115° Luftbadtemp. destilliert. Das leicht gelblich gefärbte Öl läßt sich aus Äther oder Chloroform bei Kühlung mit CO_2 -Acetongemisch in feine Nadeln überführen, die aber bereits bei Zimmertemp. schmelzen.

N-Isobutyl-glycin-N-carbonsäureanhydrid. 2,42 g Carbäthoxy-isobutylglycin wurden mit 1,5 ml SOCl_2 1 Std. auf 40° erwärmt und dann im Wasserstrahlvak. die Temp. langsam auf 70° gesteigert. Das erhaltene braune Öl wurde bei 0,004 mm und 80 bis 90° Badtemp. als hellgelbes, bald erstarrendes Destillat in einer Menge von 1,73 g erhalten. Nach 2maligem Umlösen aus mit CO_2 -Aceton-Gemisch gekühltem Äther wurden reine weiße, feine Kristallnadeln vom Schmp. 41° erhalten.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 53,49, H 7,06. Gef. C 53,04, H 7,19.

Bei der Zersetzung mit verd. HCl wurden 29,27% CO_2 gefunden (ber. 28,00%).

N-sec. Butyl-glycin-N-carbonsäureanhydrid. 2,55 g der Carbäthoxyverbindung wurden mit 2 ml SOCl_2 2 Stdn. lang auf 40° und 1 Std. im Wasserstrahlvak. auf 60° erwärmt. Durch Destillation bei 0,15 mm und 110 bis 120° Luftbadtemp. wurde ein farbloses Öl erhalten, das sich auch mit CO_2 -Aceton-Gemisch nicht zur Kristallisation bringen ließ. Mit Anilin wird stürmisch CO_2 entwickelt. Mit Ausnahme von Petroläther ist es in den gebräuchlichen organischen Medien leicht löslich.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 53,59, H 7,06. Gef. C 54,16, H 7,41.

N-n-Amyl-glycin-N-carbonsäureanhydrid. 3 g Carbäthoxyverbindung wurden mit 3 ml SOCl_2 1 Std. lang auf 40 bis 45° erwärmt und dann im Vak. die Temp. langsam auf 60° gesteigert und 1 Std. auf dieser Temp. gehalten. Das rotbraune, ölige Reaktionsprodukt lieferte bei der Destillation bei 0,005 mm und 90 bis 100° Luftbadtemp. in 91,1% d. Th. ein schwach gelbliches Öl, das 2mal aus Äther unter Kühlung mit CO_2 -Aceton-Gemisch umgelöst wurde. Schmp. 29°. Mit Ausnahme von Petroläther in den gebräuchlichen organischen Medien leicht löslich.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 56,12, H 7,65. Gef. C 56,80, H 7,22.

N-Cyclohexyl-glycin-N-carbonsäureanhydrid. 1,95 g Carbäthoxyverbindung wurden mit 0,8 ml SOCl_2 auf 45° und im Wasserstrahlvak. 1 Std. auf 60° erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte der Kolbeninhalt zu einer gelblich-weißen Kristallmasse, die aus Chloroform-Petroläther umkristallisiert, weiße Blättchen (86,5% d. Th.) vom Schmp. 93 bis 96° ergaben.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 59,00, H 7,15. Gef. C 58,94, H 7,97.

2,16 g der Carbäthoxyverbindung wurden in 10 ml Acetylchlorid und dem gleichen Vol. Essigsäureanhydrid 8 Stdn. auf 70° erhitzt. Der nach dem Abdampfen des Chlorids und Anhydrids erhaltene feste Rückstand

lieferte nach dem Umlösen aus Chloroform-Petroläther weiße Kristalle vom Schmp. 94 bis 97° (Zers.).

N-Benzyl-glycin-N-carbonsäureanhydrid. 2,4 g Carbäthoxyverbindung wurden mit 0,95 ml SOCl_2 zuerst auf 40°, nach Aufhören der Gasentwicklung im Vak. 2 Stdn. auf 65 bis 70° erhitzt. Das feste Reaktionsprodukt wurde unter Zusatz von Tierkohle aus Äther-Petroläther umgelöst und so 1,27 g rein weiße Kristalle vom Schmp. 114 bis 115° erhalten. Mäßig löslich in kaltem Chloroform und Dioxan, wenig in Äther und unlöslich in Petroläther.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 62,82, H 4,74. Gef. C 62,97, H 4,66.

1,44 g der Carbäthoxyverbindung wurden mit 6 ml Acetylchlorid und dem gleichen Vol. Essigsäureanhydrid 8 Stdn. lang auf 75° unter Rückfluß erhitzt. Nach der Aufarbeitung (wie in ähnlichen Fällen oben beschrieben) wurde in 54,3%iger Ausbeute das Carbonsäureanhydrid erhalten.

N- β -Phenyläthyl-glycin-N-carbonsäureanhydrid. 1,69 g der Carbäthoxyverbindung wurden mit 0,7 ml SOCl_2 im Wasserbad auf 50° erwärmt. Dabei schieden sich nach einiger Zeit aus der honigfarbenen Flüssigkeit Kristalle aus. Nachdem fast die ganze Masse erstarrt war, wurde die Temp. auf 60° erhöht und bei dieser 1 Std. im Vak. belassen. Nach dem Umlösen aus Chloroform-Petroläther unter Zusatz von Tierkohle wurden 1,10 g weißer Kristalle vom Schmp. 108 bis 110° (Kofler) erhalten.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 64,38, H 5,40. Gef. C 64,88, H 5,63.

Die C,H-Analysen wurden von Dr. G. Kainz im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 182: Benzolderivate XXXI (kernsubstituierte Benzamide).

Von

Helga Seewann-Albert.

301. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 25. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1950.)

In Fortsetzung der systematischen Bearbeitung der Benzolderivate wurde eine Anzahl kernsubstituierter Benzamide $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (mit $X = OCH_3, F, CH_3, Cl, Br$) dargestellt und spektroskopiert. Wegen der im allgemeinen hohen Schmelzpunkte mußte am Kristallpulver gearbeitet und die Unvollkommenheit der zugehörigen experimentellen Methodik (Fehlen des Frequenzbereiches unter 500 cm^{-1} , verringerte Empfindlichkeit) in Kauf genommen werden. Die gewonnenen Ergebnisse sind zahlenmäßig im Anhang zusammengestellt.

Abb. 1 gibt einen zeichnerischen Überblick, wobei der ohnedies unvollständige Frequenzbereich unter 900 sowie jener der nicht interessierenden $\nu(\text{CH})$ -Frequenzen der substituierenden Methylgruppen (2700 bis 3000) fortgelassen wurde. Für die ortho-, meta- und para-Stellung der Substituenten X und $CO \cdot NH_2$ ist jeweils der spektrale Übergang in das als „Radikal“ aufzufassende Benzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$ angedeutet. In letzterem (gleichfalls Kristallpulverspektrum) ist die Zuordnung der Frequenzen des Benzolkernes bekannt¹ und durch Eintragung der Bezeichnungen ω_3 bis $\omega_{7,8}$ (Valenzschwingungen der Benzolkette), δ_3 bis δ_5 (Biegungsschwingungen der Benzol-Methin-Gruppen CH) und $\nu(\text{CH})$ als Methinvalenzschwingung gekennzeichnet. Zu beachten ist, daß im Radikal des o- und m-Derivats δ_5 , in jenem des p-Derivats δ_4 wegfällt (mit * bezeichnet); ferner ist δ_5

¹ E. Herz, L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch, Mh. Chem. 74, 253 (1943).

im symmetrisch substituierten para-Derivat verboten (Raman-inaktiv), was wegen der geringen Koppelung zwischen Substituent und (CH)-

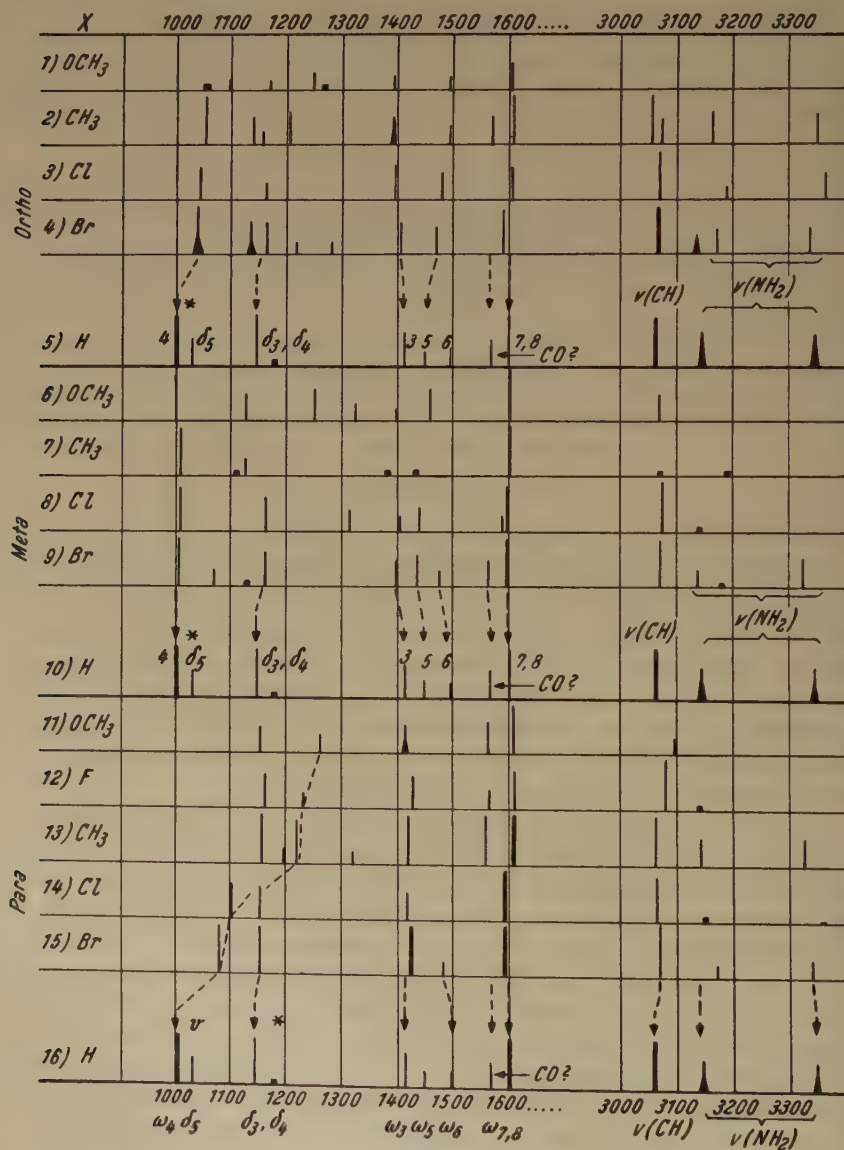


Abb. 1. Die Raman-Spektren kernsubstituierter Benzamide $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$.

Gruppe auch auf unsymmetrische Substitution übertragbar ist. — Die Aussagen der Abb. 1 werden im folgenden kurz diskutiert.

1. *Das Verhalten der Benzolfrequenzen* bzw. der spektrale Übergang ist im wesentlichen normal und entspricht durchaus den analogen Übergängen, die bei strukturverwandten Stoffen wie $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Y$ mit $Y = H, CH_3, OR, Cl$ vorgefunden wurden. Wobei allerdings die Aufnahmen am Kristallpulver viel weniger Einzelheiten zeigen als die Flüssigkeitsaufnahmen.

2. *Die CO-Frequenz.* Während geschmolzenes Benzamid¹ eine CO-Frequenz bei 1652 (3 b) aufweist, ist eine solche weder im krist. Benzamid, noch in allen hier untersuchten Derivaten desselben *oberhalb* 1600 festzustellen; die höchste Kettenfrequenz ist hier stets $\omega_{7,8} \simeq 1600$, die zur Benzolkette gehört.

3. *Die Linie bei 1567 cm⁻¹* tritt in sechs bis sieben der untersuchten 14 Benzamide auf. Ihre Deutung ist leider unsicher. Sie könnte einer durch Konjugation und Mesomerie oder andere Ursachen (Dimerisierung) erniedrigten CO-Frequenz entsprechen oder einer $\delta(NH)$ -Frequenz. Der letzteren Auslegung sind zwei Umstände günstig: Erstens, daß auch die aliphatischen Säureamide eine höchstwahrscheinlich² als $\delta(NH)$ -Frequenz zu deutende Linie bei 1580 aufweisen, und zweitens, daß die fallweise Aufspaltung der einen $\nu(NH)$ -Frequenz durch Fermiresonanz mit dem Oberton von $\delta(NH) \simeq 1580$ erklärt werden könnte. Weder die eine noch die andere Deutung vermittelt jedoch ein Verständnis für das auch bei „guten“ Aufnahmen häufige Fehlen der Linie 1567. Tabelle 1 läßt ablesen, welche Aussagen über die Zahlenwerte der Linie 1567 und der $\nu(NH)$ -Frequenzen das bisher vorliegende experimentelle Material liefert.

Tabelle 1.

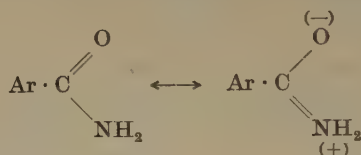
		$\omega(CO)?$ $\delta(NH)?$	$\nu(NH)$	$\nu(NH)$
$X = CH_3$	<i>o</i>	1571 (2)	3166 (3)	3351 (3)
	<i>m</i>	—	? + 3189 (0)	—
	<i>p</i>	1558 (5)	3140 (2)	3329 (2)
$X = OCH_3$	<i>p</i>	1560 (3)	—	—
$X = F$	<i>p</i>	1563 (1)	3139 (0)	—
$X = Cl$	<i>o</i>	—	? + 3189 ($1/2$)	3366 (2)
	<i>m</i>	1587 (1)	3140 (0)	—
	<i>p</i>	—	3151 (0)	3361 (0)
$X = Br$	<i>o</i>	—	3136 (2) + 3172 (2)	3339 (2)
	<i>m</i>	1561 (2)	3139 (1) + 3182 (0)	—
	<i>p</i>	—	? + 3171 ($1/2$)	3341 (1)
Mittel		1567	3160	3345
$X = H$		1567 (2)	3145 (3b)	3349 (3b)

² Vgl. die Diskussion in K. W. F. Kohlrausch, Raman-Spektren, S. 269. Akad. Verl.-Ges. 1943.

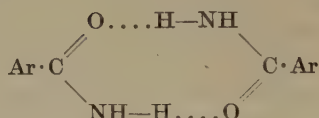
4. Die *NH*-Valenzfrequenzen sind, verglichen mit jenen eines aliphatischen Amins, in allen krist. Benzamiden ebenso gestört wie in den aliphatischen Säureamiden:

Benzamide (Tabelle 1) ..	$\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$	3160 (3 b)	3345 (3 b)
Aliphat. Säureamide ...	$\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$	3160 (2 b)	3333 (1 b)
Aliphatische Amine	$\text{R} \cdot \text{NH}_2$	—	3316 (4 p), 3372 (2 dp)

5. *Schlußfolgerung*. Gesichert ist nur die Feststellung, daß die funktionelle Amidgruppe *nicht* in der Normalform $\text{CO} \cdot \text{NH}_2$ auftritt, sondern daß eine nicht unbeträchtliche Störung vorliegt. Welche diese ist, ob es sich nur um die Auswirkung der Mesomerie



oder um Dimerisierung



oder um beides zugleich handelt, läßt sich kaum entscheiden.

Anhang.

Die Darstellung der Säureamide $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ erfolgte in der üblichen Weise aus den entsprechenden Säurechloriden. Diese wurden aus den Säuren mit Thionylchlorid gewonnen und mit wäßrigem konzentriertem Ammoniak in die Amide übergeführt. Die weitere Reinigung geschah durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser oder Alkohol mit Tierkohle. Die Kristallpulverspektren wurden mit der im hiesigen Institut verwendeten Aufstrahlungs- (F_1 , Hg *e*-Erregung) bzw. Durchstrahlungsmethode (F_2 , Hg *k*-Erregung) aufgenommen. Wie bei fast allen Amidinen ist das Streuvermögen gering, daher die Spektren trotz langer Expositionsdauer häufig unvollständig. In der Methodik liegt es andererseits, daß insbesondere der tiefe Frequenzbereich ($\Delta\nu < 600 \text{ cm}^{-1}$) benachteiligt ist.

Toluylsäureamid $\text{X} = \text{CH}_3$.

Ortho: Fp. 139 bis 140° (Lit. 139, $140,5^\circ$). F_1 , Pl. 752, $t = 97$ Stdn.; F_2 , Pl. 509, $t = 36$. — $\Delta\nu = 736$ (2), 1053 (5), 1138 (2), 1154 ($\frac{1}{2}$), 1203 (3), 1393 (2 b), 1492 (1), 1571 (2), 1608 (5), 2691 ($\frac{1}{2}$), 2753 (00), 2866 (0), 2926 (5), 2972 (4), 3056 (6), 3073 (2), 3166 (3), 3351 (3).

Meta: Fp. 92 bis 93° (Lit. 93 bis 94°). F_2 , Pl. 528, $t = 38$. — $\Delta\nu = 728$ (2), 1008 (7), 1118 (0 b), 1226 ($\frac{1}{2}$), 1379 (0), 1435 (0), 1603 (6), 3068 (0), 3189 (0).

Para: Fp. 155 bis 157° (Lit. 156° , 158 bis 159°). F_2 , Pl. 501, $t = 48$. — $\Delta\nu = 638$ (2), 827 (6 b), 1155 (8), 1192 (1), 1219 (4), 1319 ($\frac{1}{2}$ b), 1420 (7), 1558 (5), 1609 (10), 2800 ($\frac{1}{2}$), 2864 (1), 2919 (8), 3061 (7), 3140 (2), 3225 (2?), 3329 (2).

Methoxybenzamid $\text{X} = \text{OCH}_3$.

Ortho: Fp. 129,5° (Lit. 128 bis 129°); F₂, Pl. 755, $t = 72$. — $\Delta\nu = 764$ (0), 1052 (0), 1094 ($\frac{1}{2}$), 1167 ($\frac{1}{2}$), 1247 (1), 1265 (0), 1391 ($\frac{1}{2}$), 1493 ($\frac{1}{2}$), 1602 (2).

Meta: F₂, Pl. 515, $t = 38$. — $\Delta\nu = 729$ (2), 999 (5), 1125 (2), 1251 (3), 1322 (1), 1397 ($\frac{1}{2}$), 1459 (3), 1602 (5), 3071 (2).

Para: Fp. 160 bis 161° (Lit. 161 bis 162°, 162 bis 163°, 166,5 bis 167, 5°). F₂, Pl. 517, $t = 40$. — $\Delta\nu = 632$ (0), 824 (2), 1152 (2), 1260 (1), 1416 (2 *b*), 1560 (3), 1607 (5), 3095 (1).

Parafluorbenzamid X = F. Fp. 153 bis 154° (Lit. 153, 154,5°). F₁, Pl. 747, $t = 48$; F₂, Pl. 513 *c*, $t = 32$. — $\Delta\nu = 620$ (0), 681 (2), 847 ($\frac{1}{2}$), 1160 (3), 1229 ($\frac{1}{2}$), 1429 (3), 1563 (1), 1609 (3), 3082 (5), 3139 (0).

Chlorbenzamid X = Cl.

Ortho: Fp. 139 bis 140° (Lit. 139, 140,5°). F₂, Pl. 514, $t = 40$. — $\Delta\nu = 1043$ (3), 1162 (1), 1398 (3), 1481 (2), 1605 (3), 3070 (6), 3189 ($\frac{1}{2}$ *b*), 3366 (2).

Meta: Fp. 134° (Lit. 132 bis 133°, 134,5°). F₂, Pl. 521, $t = 42$. — $\Delta\nu = 691$ ($\frac{1}{2}$), 1008 (4), 1162 (3), 1313 (2), 1403 (1), 1437 (2), 1587 (1), 1599 (4), 3074 (6), 3140 (0).

Para: Fp. 179° (Lit. 178,3, 179°). F₂, Pl. 513, $t = 48$. — $\Delta\nu = 803$ (1), 1100 (3), 1152 (3), 1417 (2), 1594 (5), 3065 (4), 3151 (0), 3361 (0). —

Brombenzamid X = Br.

Ortho: Fp. 159 bis 160° (Lit. 156°). F₂, Pl. 502, $t = 48$. — $\Delta\nu = 670$ (1), 790 (1), 1038 (5 *b*), 1133 (3 *b*), 1162 (3), 1214 ($\frac{1}{2}$), 1280 ($\frac{1}{2}$), 1405 (3), 1469 (2), 1593 (8), 3065 (10), 3136 (1 *b*), 3172 (2), 3339 (2).

Meta: Fp. 134° (Lit. 134,5°), F₂, Pl. 474, $t = 47$; F₂, Pl. 475, $t = 47$. — $\Delta\nu = 676$ (1), 826 ($\frac{1}{2}$), 1003 (5), 1070 (1), 1128 (0), 1160 (3), 1395 (2), 1434 (3), 1475 (1), 1561 (2), 1597 (7), 3072 (7), 3139 (1 *b*), 3182 (0), 3326 (2).

Para: Fp. 187,8° (Lit. 186, 190°). F₁, Pl. 748, $t = 61$; F₂, Pl. 516, $t = 36$. — $\Delta\nu = 714$ (0 ?), 788 (4), 1077 (5), 1151 (5), 1424 (5), 1483 (1), 1597 (8), 3070 (6), 3171 ($\frac{1}{2}$?), 3341 (1). —

Benzamid (X = H), Kristallpulver, vgl. Herz-Kahovec-Kohlrausch. — $\Delta\nu = 478$ (1 ?), 619 (1), 773 (3), 1002 (8), 1028 (2), 1146 (6), 1174 (0), 1413 (3), 1449 (1), 1497 (1), 1567 (2), 1602 (8), 3060 (11), 3145 (3 *b*), 3349 (3 *b*).

Über die bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons entstehenden Kohlenwasserstoffe.

Von

A. Zinke, R. Ott und E. Weinhardt. Mikroanalysen: E. Wiesenberger.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 31. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1950.)

Über Reduktionsprodukte des Benzanthrons (I) liegen mehrere Arbeiten vor, die aber zum Teil einander widersprechende Angaben enthalten.

Zur Gewinnung des Grundkohlenwasserstoffes reduzierten *C. Liebermann*¹ und *K. Roka* in Eisessig gelöstes Benzanthron durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor. Als Reduktionsprodukt isolierten sie einen in gelblichen Blättchen (Schmp. 80°) kristallisierenden Kohlenwasserstoff, der nach den genannten Autoren auch bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons entstehen und entweder ein Dihydro- oder ein Tetrahydro-benzanthren sein soll.

Nach *O. Bally* und *R. Scholl*² liefert hingegen die Zinkstaubdestillation ein rotes Sublimationsprodukt, aus dem sie durch Umkristallisieren aus Alkohol mit Tierkohle in CO₂-Atmosphäre Benzanthren (II) in Form schwachgelber Kristallblättchen mit dem Schmp. 84° isolieren konnten. Die Lösungen dieses Produktes in organischen Mitteln sind hellgelb, lichtempfindlich und fluoreszieren grün, sein Pikrat bildet dunkelrote Nadeln und schmilzt bei 110 bis 111°.

Durch Reduktion des Benzanthrons mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehen nach *Bally* und *Scholl*² Dihydrobenzanthren (Schmp. 81°; Pikrat orangegelbe, glänzende, federförmig angeordnete Kristalle mit dem Schmp. 125°) und ein amorphes, braungelbes Nebenprodukt, das sie als eine Bis-hydrobenzanthryl-Verbindung auffassen.

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1423 (1908).

² Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1656 (1911).

³ Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1671 (1911).

Dihydrobenzanthren (III) entsteht nach *R. Scholl* und *Chr. Seer*³ auch aus α -Benzylnaphthalin durch pyrogene Synthese.

Die katalytische Hydrierung des Benzanthrons studierten *J. v. Braun* und *O. Bayer*⁴. Als Endstufe konnten sie ein 1,9-Trimethylen-5,6,7,8-Tetrahydroanthrazen isolieren.

E. Clar und *Fr. Furnari*⁵ gewannen das Benzanthren (II) durch Zinkstaubdestillation eines Benzanthron-Reduktionsproduktes, das sie durch Behandeln von Benzanthron in siedendem Eisessig mit Zink und Salzsäure darstellten und auf Grund spektrographischer Untersuchungen als 1,10-Trimethylen-9-oxypheanthren⁶ (IV) auffassen.

Diese Art der Darstellung soll ein sehr reines, im Dunkeln nicht lichtempfindliches Benzanthren (II) liefern, wenn man das gelbe Rohprodukt im Vakuum im CO₂-Strom sublimiert und dann aus Alkohol mehrfach umkristallisiert. Seine Lösungen in organischen Mitteln sind farblos, fluoreszieren nicht grün, sondern schwach violettblau. Die grüne Fluoreszenz der Lösungen des Benzanthrens von *Bally* und *Scholl* führen *Clar* und *Furnari* auf die Gegenwart von nicht umgesetztem Benzanthron oder „anderen“ hochkondensierten „Kohlenwasserstoffen“ zurück, bringen aber für diese Behauptung keinen Beweis. Das Benzanthren fassen *Clar* und *Furnari* als Naphthalinderivat auf, seinen Schmp. geben sie mit 81 bis 82° an. *Clar* und *Furnari* behaupten, daß ihre Darstellungsmethode wesentlich bessere Ausbeuten und ein reineres Produkt liefern soll als die Zinkstaubdestillation des Benzanthrons, die ihrer Meinung nach wenig glatt verläuft.

Diese widersprechenden Angaben veranlaßten uns, die Zinkstaubdestillation des Benzanthrons eingehender zu untersuchen. Wie wir feststellen konnten, ist die Natur der Endprodukte stark abhängig von der Reaktionstemperatur. Führt man die Destillation in der üblichen Art aus und erhitzt die Zink-Bimsstein-Schicht bis auf höchstens 400°, so erhält man gelbe bis orangefarbige Destillate, die durch Vakuumsublimation und Umkristallisieren aus Alkohol farblose Nadeln geben, deren unscharfe Schmelzpunkte zwischen 64 und 72° liegen. Den Analysenwerten und den gefundenen Molekulargewichten nach sind diese Produkte Gemische von Benzanthren und Dihydrobenzanthren, die offenbar durch Umkristallisieren nicht getrennt werden können. Ein aus einem bei 64° schmelzenden Produkt dargestelltes Pikrat kristallisierte aus Alkohol in roten Nadeln, die unscharf bei 118° schmolzen. Demnach liegt der Schmp. dieses Pikrates über dem des Benzanthrenpikrates und ist tiefer als der des Dihydrobenzanthrenpikrates.

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2667 (1925).

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1420 (1932).

⁶ Nach *v. Braun* und *Bayer* (a. a. O.) entsteht diese Verbindung auch bei der katalytischen Hydrierung des Benzanthrons. Die genannten Autoren fassen sie als 1,9-Trimethylenanthranol auf.

Destilliert man das Benzanthron über eine auf dunkle Rotglut erhitzte Zink-Bimsstein-Schicht, so erhält man ein orangerot bis rot gefärbtes Destillat — wie es *Bally* und *Scholl*² angegeben haben —, aus dem man durch Vakuumsublimation und mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol farblose, sehr schwach violettblau fluoreszierende Blättchen mit dem Schmp. 83 bis 84° erhält. Die Lösungen in organischen Mitteln sind farblos und fluoreszieren ebenfalls schwach violettblau. Diese Substanz ist reines Benzanthren, das man aus dem Zinkstaubdestillat noch viel rascher und einfacher auf dem im experimentellen Teil beschriebenen chromatographischen Wege sehr rein bekommen kann.

Auch nach der von *Clar* und *Furnari*⁵ angegebenen Methode der Zinkstaubdestillation des 1,10-Trimethylen-9-oxyphenanthrens (IV)⁷ stellten wir Benzanthren dar. Bei tieferen Temperaturen entstehen auch bei dieser Art der Gewinnung gelbe bis orangefarbene Destillate, aus denen sich das oben beschriebene Benzanthren-Dihydrobenzanthren-Gemisch in farblosen Nadeln mit dem unscharfen Schmp. 62° isolieren ließ. Die Ausbeuten sind keineswegs besser, die Produkte nicht reiner, so daß wir keinen Vorteil dieser Darstellungsart ersehen können, die außerdem die Isolierung eines Zwischenproduktes (IV), dessen Reindarstellung mit großen Verlusten verbunden ist, nötig macht.

Entgegen den Angaben von *Clar* und *Furnari* erwies sich das reine Benzanthren und seine Lösungen auch im Dunkeln als luftempfindlich. Es ist deshalb zweckmäßig, das Umkristallisieren in CO₂-Atmosphäre vorzunehmen.

Die Nebenprodukte der Zinkstaubdestillation des Benzanthrone sind schwer flüchtig und setzen sich vor allem als geringer roter Belag über der Zinkstaubschicht ab. Zur Isolierung kochten wir diesen mit Benzol aus dem Rohr heraus⁸. Die filtrierte, orangefarbige, außerordentlich stark grün fluoreszierende Lösung scheidet beim teilweisen Einengen zunächst undeutlich ausgebildete, rote Kristallwäzchen ab. Aus der Mutterlauge erhält man nach weiterem Einengen ein Produkt in orange-gelben Nadeln.

Die rote Verbindung schmilzt nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol bei etwa 293 bis 294°, löst sich in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur schwer mit blauer Farbe, in der Wärme grün. Die Werte der Elementaranalysen sprechen für einen Kohlenwasserstoff C₃₄H₂₀ oder C₃₄H₁₈.

⁷ Mit reinem granuliertem Zink ist uns die Darstellung des 1,10-Trimethylen-9-oxyphenanthrene nicht gelungen. Erst als wir gewöhnliches Zinkblech verwendeten, verlief der Versuch nach den Angaben der genannten Autoren.

⁸ Ein geringer Teil bleibt ungelöst, kann aber mit siedendem Dekalin in Lösung gebracht werden, aus dem er als braunes, amorphes Pulver erhältlich ist, das über 310° schmilzt, sich in kalter konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, die beim Erwärmen in grün übergeht.

Leichter zu reinigen ist die gelbe Verbindung. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol schmilzt sie bei 333 bis 334° (unk.) und löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe. Die Werte der Elementaranalysen und die gefundenen Molekulargewichte zeigen, daß ein Kohlenwasserstoff $C_{34}H_{18}$ vorliegt.

Besonders rein erhält man die gelbe Verbindung aus der ursprünglichen Benzollösung des roten, schwer flüchtigen Destillates auf chromatographischem Wege mit Frankonit KL als Adsorptionsmittel, da der rote Kohlenwasserstoff stärker adsorbiert wird. Aus der durch die Säule geflossenen, nunmehr hellgelben Lösung scheidet er sich nach Einengen in leuchtend zitronengelben Nadeln (Schmp. 333 bis 334°) aus.

Zur Darstellung des gelben Kohlenwasserstoffes erwies sich als ergiebigerer und einfacherer Weg die Zinkstaubschmelze des Benzanthrone, die Zinke⁹ und Mitarbeiter, schon bevor sie Clar beschrieb, bei Perylenverbindungen mit Erfolg anwandten. Mit Hilfe dieser Methode erhält man die gelbe Verbindung in verhältnismäßig guter Ausbeute.

Die beiden von uns isolierten Kohlenwasserstoffe entstehen bei der Zinkstaubdestillation offenbar über Benzanthren und Hydrobenzanthrene durch Zusammenschluß zweier Benzanthrenreste. Als Strukturformel kommen für den gelben Kohlenwasserstoff $C_{34}H_{18}$ die Formeln V a und V b oder VI, für den roten, der vielleicht der Zusammensetzung $C_{34}H_{20}$ entspricht, VII a oder VII b in Frage.

Der gelbe Kohlenwasserstoff ist isomer, aber nicht identisch mit Violanthren bzw. Isoviolanthren, der rote könnte ein Dihydroprodukt dieser Kohlenwasserstoffe sein. Gegen diese Auffassung spricht der Befund, daß er über erhitzte Kupferspäne unverändert destillierbar ist.

Die für den gelben Kohlenwasserstoff aufgestellten Strukturformeln V a und V b wären auch gut vereinbar mit seiner Bildungsweise aus Benzanthren und Benzanthron, die durch Zusammenschmelzen dieser Verbindungen mit wasserfreiem Zinkchlorid und Natriumchlorid erfolgt. Als Nebenprodukt entstehen auch sehr geringe Mengen des roten Kohlenwasserstoffes. Ein Verfahren dieser Art ist schon in einem I. G.-Patent¹⁰ niedergelegt. Diese Synthese könnte unter Wasseraustritt zu einem Zusammenschluß zweier Benzanthrenreste führen und der so entstandene Körper dann unter Dehydrierung und Ringschluß in einen Kohlenwasserstoff V a oder V b übergehen.

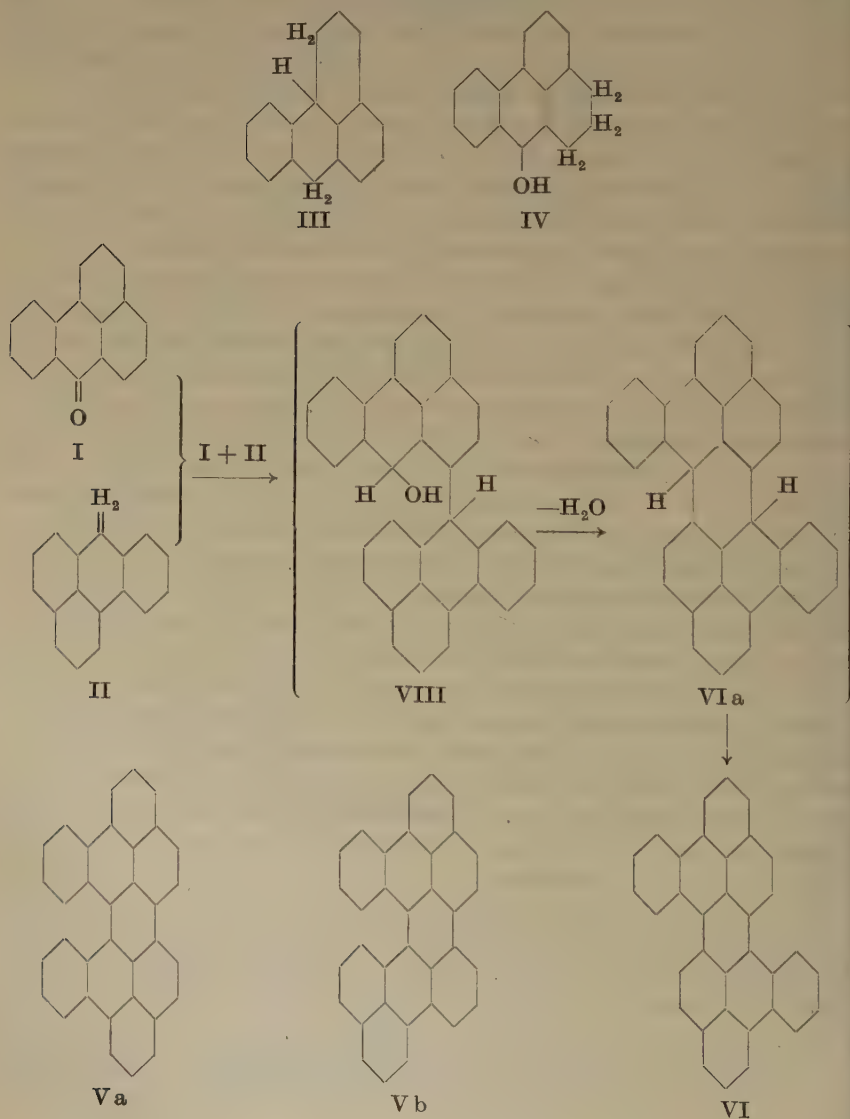
Nun spricht aber gegen diese Auffassung die Tatsache, daß der gelbe Kohlenwasserstoff durch Verbacken mit Aluminiumchlorid nach R. Scholl bei Temperaturen von 150 bis 160° nicht verändert wird. Bei einem Kohlenwasserstoff der Formel V a oder V b wäre ein Ringschluß zu erwarten.

⁹ E. P. 199401; Chem. Zbl. 1924 I, 1869; Mh. Chem. 67, 196 (1936).

¹⁰ D. R. P. 634329; Friedländer 23 (I), 348 (1940).

Da dies nach unseren bisherigen Versuchen nicht der Fall ist, kommt für den gelben Kohlenwasserstoff wohl nur die Formel VI in Frage, die in der Dihydroform (VI a) in dem oben zitierten I. G.-Patent¹⁰ auch für ein Produkt in Betracht gezogen wird, das aus α -Benzyl-naphthalin durch Überleiten in Dampfform über graphitirtes Magnesiumoxyd bei 750 bis 780° entstehen soll.

Formelübersicht.





VII a



VII b

Auch *Clar*¹¹ schreibt einem durch Umsetzung von Benzanthron mit Aluminiumchlorid und Zinkstaub in Benzol entstehenden gelben Kohlenwasserstoff die Formeln V a oder VI zu. Allerdings fehlen nähere Angaben über die Eigenschaften dieser Verbindung. Bei einer vorläufigen Nacharbeitung dieses Versuches von *Clar* erhielten wir in schlechter Ausbeute eine Verbindung, die offenbar mit unserem gelben Kohlenwasserstoff identisch ist.

Die im I. G.-Patent angenommene Dihydroformel VI a dürfte für unseren gelben Kohlenwasserstoff nicht zutreffen, da auch er über erhitzte Kupferspäne unverändert destillierbar ist.

Auch Erhitzen von Benzanthren mit Bleioxyd, das schon im I. G.-Patent¹⁰ beschrieben ist, führt zum gelben Kohlenwasserstoff; als zweites Produkt bildet sich nebenbei auch der rote.

Die Ergebnisse aller bisherigen Versuche sprechen demnach dafür, daß dem gelben Kohlenwasserstoff die Strukturformel VI zukommt. Seine Entstehung wird verständlich, wenn man den Verlauf der Reaktion zwischen Benzanthron und *Grignard*-Verbindungen berücksichtigt. Nach *G. Charrier* und *E. Ghigi*¹² und *C. F. H. Allen* und *S. C. Overbaugh*¹³ bilden sich bei der Umsetzung von Benzanthron mit *Grignard*-Verbindungen in 4-Stellung substituierte Benzanthrone; die Reaktion erfolgt demnach als 1,4-Addition. Ähnlich könnte auch die Synthese des gelben Kohlenwasserstoffes aus Benzanthren und Benzanthron im Sinne $I + II \rightarrow VIII \rightarrow VI a \rightarrow VI$ verlaufen.

Den roten Kohlenwasserstoff haben wir bisher sicherlich nicht in reiner Form isoliert. Er entsteht neben nur ganz geringen Mengen gelben Kohlenwasserstoffes bei der Zinkstaubdestillation von Benzanthren in schlechter Ausbeute. Alle Versuche, ihn völlig rein zu erhalten, schlugen bisher fehl; wir bekamen ihn immer nur in Form undeutlich ausgebildeter

¹¹ D. R. P. 621 861; Friedländer 22 (II), 1103 (1939).

¹² Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2211 (1936).

¹³ J. Amer. chem. Soc. 57, 740 (1935).

Kristallwäzchen. Ob er eine Vorstufe auf dem Wege zum gelben Kohlenwasserstoff ist, sollen weitere Versuche entscheiden. In einer nächsten Mitteilung werden wir auch über Versuche berichten, die eine Klärung der Frage der Struktur des gelben Kohlenwasserstoffes zum Ziele haben.

Experimenteller Teil.

Zinkstaubdestillation des Benzanthrone.

Die Zinkstaubdestillation des Benzanthrone wurde in der üblichen Art, wie sie in den älteren Auflagen des *Gattermann* (Praxis des organischen Chemikers) beschrieben ist, durchgeführt.

Ein Gemisch von 1 bis 5 g reinem Benzanthon mit der 10fachen Menge Zinkstaub wurde im Wasserstoffstrom im Verbrennungsrohr erhitzt und die Dämpfe über eine etwa 30 cm lange Zink-Bimsstein-Schicht geführt.

a) *Aufarbeitung eines Destillates, das bei einer Temp. der Zink-Bimsstein-Schicht von etwa 230° gewonnen wurde.*

Das Destillat bildet eine gelbe, kristalline Masse und wurde mit dem Spatel aus dem Rohr entfernt. Zur Reinigung wurde es zunächst 2mal im CO₂-Strom im Vak. der Wasserstrahlpumpe sublimiert und mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Das in schönen, weißen Nadeln erhaltene Produkt schmilzt unscharf bei 64° und löst sich in konz. Schwefelsäure rot mit rotbrauner Fluoreszenz. Zur Analyse wurde im Vak. bei 42° getrocknet.

C₁₇H₁₂ (216,27). Ber. C 94,41, H 5,59.

C₁₇H₁₄ (218,28). Ber. C 93,53, H 6,47. Gef. C 93,60, H 6,05.

b) *Reaktionstemp. etwa 360°.*

Die Aufarbeitung des gelben Destillates erfolgte wie unter a angegeben. Weiße Nadeln, Schmp. unscharf bei 72 bis 73°.

Gef. C 94,26, 94,08, H 6,21, 6,28.

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol und nach *Rast* mit Kampfer als Lösungsmittel bestimmt.

MG. Gef. 217, 214, 221, 225.

c) *Reaktionstemp. dunkle Rotglut.*

Das Destillat ist orangerot bis rot gefärbt, über der Zinkstaubschicht beschlug sich das Rohr mit einer geringen Menge eines roten Destillates, das auch schon bei den Versuchen nach a und b auftritt.

Das nach der Zink-Bimsstein-Schicht abgeschiedene Destillat wurde wieder mit dem Spatel aus dem Rohr entfernt und wie früher beschrieben, durch 3maliges Sublimieren im CO₂-Strom im Vak. der Wasserstrahlpumpe und mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Die Verbindung wurde in weißen, schwach blauviolett fluoreszierenden Blättchen erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure rot mit rotbrauner Fluoreszenz lösen und bei 83 bis 84° schmelzen.

Die Reinigung kann aber auch so erfolgen, daß man 3 g Rohdestillat in etwa 200 ccm Petroläther (Siedegrenzen 45 bis 70°) löst und die filtrierte Lösung durch eine Aluminiumoxydsäule (2 × 10 cm), auf die noch eine Schicht einer Mischung Aluminiumoxyd: Carboraffin (2:1) (3 cm hoch) aufgesetzt ist, fließen läßt. Man wäscht mit Petroläther nach, bis aus der Mischschicht ein gelber Ring in die Aluminiumoxydsäule austritt. Der Versuch wurde im Dunkeln in CO₂-Atmosphäre ausgeführt.

Die durchgeflossene Lösung wurde im Vak. in CO_2 -Atmosphäre eingeengt. Weiße Blättchen, die dem Schmp. (83 bis 84° korrr.) nach reines Benzanthren sind. Der Schmp. des reinen Benzanthrens wird von *Bally* und *Scholl* mit 84° angegeben, von *Clar* und *Furnari* mit 81 bis 82° . Zur Analyse wurde im Vak. über CaCl_2 bei 61° getrocknet.

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}$ (216,27). Ber. C 94,41, H 5,59. Gef. C 94,62, H 5,57.

d) *Isolierung des roten und gelben Kohlenwasserstoffes.*

Das über der Zinkstaubschicht befindliche Destillat wurde nach Entfernen des Benzanthrens mit siedendem Benzol herausgelöst und die von einigen Versuchen gewonnenen Lösungen filtriert und stark eingeengt. Nach längerem Stehen bei Zimmertemp. setzt sich eine geringe Menge roter Kristallwärrchen ab, die mehrmals aus Benzol umkristallisiert wurden. Das Produkt ist in Alkohol und Ligroin in der Kälte unlöslich, in kaltem Benzol und kaltem Eisessig wenig löslich, ziemlich löslich in siedendem Benzol. Die Lösungen sind gelbrot und fluoreszieren stark gelbstichiggrün. In kalter konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz sehr schwer mit blauer Farbe, in heißer leichter mit grüner Farbe. Schmp. unscharf bei 294° .

$\text{C}_{34}\text{H}_{20}$ (428,50). Ber. C 95,30, H 4,70.

$\text{C}_{34}\text{H}_{18}$ (426,48). Ber. C 95,75, H 4,25.

Gef. C 95,26, 95,77, 94,89. H 4,94, 4,59, 4,98.

Die Analysen stammen von Substanzen verschiedener Darstellungen, die letztangeführte von einem Produkt, das über erhitztes Kupferpulver destilliert war.

Aus der Benzol-Mutterlauge der roten Verbindung fielen bei weiterem Einengen im Vak. rötlichgelbe, verfilzte Nadeln aus, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol rein ockergelb erhalten wurden. Die Verbindung schmilzt bei 333 bis 334° (unkorr.), löst sich in heißer konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe, ist unlöslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht löslich in heißem Benzol und Xylol. Aus heißen Lösungen in Benzol scheidet sie sich durch Zufügen von Alkohol in Nadeln ab. Die Lösungen sind hellgelb und fluoreszieren blaustichiggrün. Über erhitzte Kupferspäne ist die Substanz unverändert destillierbar. Zur Analyse wurde bei 100° über CaCl_2 im Vak. getrocknet.

$\text{C}_{34}\text{H}_{18}$ (426,48). Ber. C 95,75, H 4,25.

Gef. C 95,82, 95,68. H 4,26, 4,43.

Die Isolierung und Reinigung des gelben Kohlenwasserstoffes läßt sich sehr einfach auf chromatographischem Wege durchführen. Zu diesem Zwecke wird die filtrierte, ziemlich konz. Lösung des roten, schwer flüchtigen Destillates durch eine Säule, bestehend aus einer „Frankonit-KL“-Schicht (4×15 cm) mit einer aufgesetzten 2 cm hohen Schicht weißen Bolus DAB 6, durchfließen gelassen. Die Bolusschicht hält Verunreinigungen zurück, die Frankonitschicht adsorbiert den roten Kohlenwasserstoff mit gelblichgrüner, den gelben darunter mit bläulichgrüner Farbe. Man wäscht mit Benzol solange nach, bis die bläulichgrüne Farbe verschwunden ist und sich der gelbe Kohlenwasserstoff im Filtrat befindet. Durch Einengen erhält man ihn in leuchtend zitronengelben Nadeln, die aber den gleichen, früher angegebenen Schmp. aufweisen.

Darstellung des gelben Kohlenwasserstoffes durch Kondensation von Benzanthren mit Benzanthron.

Eine innige Mischung von 2 g Benzanthren, 2,2 g Benzanthron, 40 g wasserfreiem Zinkchlorid und 40 g Natriumchlorid erhitzt man unter Feuchtigkeitsausschluß im Ölbad 3 Stdn. auf 200°. Das dunkle, grün schillernde Rohprodukt wird mit verd. HCl mehrmals ausgekocht, dann durch Digerieren mit Alkohol gereinigt und schließlich mit siedendem Benzol extrahiert. Die Reinigung erfolgt dann am besten auf dem oben angegebenen chromatographischen Weg. Man erhält leuchtend zitronengelbe Nadeln, die sich durch Schmp. und Mischschmp. (333 bis 334° unkor.) mit dem oben beschriebenen gelben Kohlenwasserstoff identisch erwiesen. Der korr. Schmp. liegt bei 341,5 bis 342,5°. Die Ausbeute beträgt 0,4 bis 0,5 g. Zur Analyse wurde die Verbindung aus Benzol umkristallisiert, bzw. aus der Lösung in Benzol mit Alkohol gefällt und im Vak. bei 100° über CaCl_2 getrocknet. Das Molekulargewicht wurde nach *Fromm* und *Friedrich*¹⁴ mit Naphthalin als Lösungsmittel bestimmt.

$\text{C}_{34}\text{H}_{18}$ (426,48). Ber. C 95,75, H 4,25.

Gef. C 95,81, 96,04, H 4,12, 4,27.

MG. Gef. 447, 439, 420.

Darstellung des gelben Kohlenwasserstoffes durch Zinkstaubschmelze des Benzanthrons.

Ein Gemenge von 5 g Benzanthron, 2,5 g Zinkstaub und 25 g wasserfreiem Zinkchlorid wurde unter Feuchtigkeitsausschluß im Ölbad 3 Stdn. auf 240 bis 250° (Badtemp.) erhitzt. Die ursprünglich orangefarbige Schmelze wird über dunkelrot fast schwarz und schillert grün. Die Aufarbeitung wird, wie früher angegeben, durchgeführt und der gelbe Kohlenwasserstoff auf chromatographischem Wege mit Frankonit KL als Adsorptionsmittel gereinigt. Zitronengelbe Nadeln, Schmp. und Mischschmp. mit der oben beschriebenen Verbindung 333 bis 334° unkor. Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff 0,7 g.

Darstellung des gelben Kohlenwasserstoffes aus Benzanthren mit Bleioxyd.

Eine innige Mischung von 1 g Benzanthren und 2 g Bleioxyd erhitzt man im Ölbad unter Umrühren 1 Std. zunächst auf 250° und dann eine weitere Std. auf etwa 300°. Zunächst tritt heftige Reaktion unter Blasenbildung ein, allmählich wird die Reaktionsmasse fest. Zur Isolierung extrahiert man die erkaltete Reaktionsmasse mit Benzol und arbeitet wie oben beschrieben auf. Zitronengelbe Nadeln, Schmp. und Mischschmp. mit dem gelben Kohlenwasserstoff 333 bis 334° unkor. Ausbeute an reiner Verbindung 0,14 g.

Zinkstaubdestillation des Benzanthrens.

Eine Mischung von 1 g reinem Benzanthren und 20 g Zinkstaub wurde, wie früher beschrieben, einer langsamen Destillation unterworfen. Auch bei diesem Versuch wurde über der Zinkstaubschicht in geringer Menge ein rotes, schwer flüchtiges Destillat erhalten, das mit Benzol herausgelöst wurde. Aus der eingeeengten Lösung wurde fast nur der rote Kohlenwasserstoff vom unscharfen Schmp. 293 bis 294° erhalten.

Gef. C 95,43, H 4,37.

¹⁴ Z. angew. Chem. 39, 824 (1926).

Ein Beitrag zum Problem des anomalen Diamagnetismus.

Von

H. Nowotny und H. Bittner.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 14 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Febr. 1950.)

Der sogenannte anomale Diamagnetismus¹ gehört zu den interessantesten Erscheinungen auf magnetischem Gebiete. Unter den Stoffen, die sich anomal diamagnetisch verhalten, sind besonders Wismut und Graphit bekannt, aber auch *Hume-Rothery- γ* -Phasen (*H. R.*), intermetallische Verbindungen, welche bei Kombination von Metallen I. Art mit solchen II. Art entstehen. In neuerer Zeit fanden ferner *R. Stöhr* und *W. Klemm*² im System Ge—As anomalen Diamagnetismus.

Wir stellten uns die Aufgabe, eine möglichst umfassende Zahl solcher anomal diamagnetischer Phasen systematisch zu erforschen.

Als erster gab *P. Ehrenfest*³ eine ungefähre Vorstellung über das Zustandekommen des anomalen Diamagnetismus auf Grund klassischer Anschauungen, die auch heute noch recht zweckmäßig ist. Nach seiner Meinung sollen in anomal diamagnetischen Stoffen Elektronenbahnen möglich sein, die gleichzeitig mehrere Atomrümpfe umfassen.

Später hat *L. Landau*⁴ eine wellenmechanische Ableitung für das magnetische Verhalten des Elektronengases gegeben, aber erst nach Berücksichtigung des periodischen Potentials durch *R. Peierls*⁵ gelang es, einen entsprechenden Ausdruck für die anomal diamagnetische Suszeptibilität zu gewinnen. In die von diesem Autor angegebene Formel geht die Krümmung der Energiefläche als wesentliche Größe ein. Die Auswertung solcher Überlegungen, bei denen man die Gestalt und Auf-

¹ Vgl. etwa *W. Klemm*, *Magnetochemie*. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1936.

² *Z. anorg. allg. Chem.* **244**, 205 (1940).

³ *Z. Physik* **58**, 719 (1929).

⁴ *Z. Physik* **64**, 629 (1930).

⁵ *Z. Physik* **80**, 763 (1933).

füllung der *Brillouin*-Zonen zu berücksichtigen hat, wurde einerseits von *J. E. Jones*⁶, neuerdings in anderer Art von *L. Pauling*⁷ durchgeführt. *Jones* kam unter naheliegenden Annahmen über die Größe des Energiesprungs an der Grenze einer Zone zu einer mit dem Experiment übereinstimmenden Berechnung der Suszeptibilität der *H. R.-γ*-Phase im System Cu—Zn.

Folgende *H. R.-γ*-Phasen sind bisher magnetisch untersucht worden: Fe—Zn⁸; Co—Zn⁸; Ni—Zn^{8, 9}; Cu—Zn^{10, 11, 12}; Cu—Cd¹¹; Cu—Hg¹³; Cu—Al¹⁴; Cu—Sn¹⁰; Ag—Zn¹¹; Ag—Cd¹¹.

Manche dieser Untersuchungen bestätigen das Auftreten von anomaalem Diamagnetismus nur ungenügend; es wurden daher die meisten der oben genannten Systeme in unsere Arbeiten mit einbezogen.

Herstellung der Legierungen.

Keine weiteren Schwierigkeiten bereitete das Erschmelzen folgender Systeme: Cu—(Zn, Cd, Si, Sn); Ag—(Zn, Cd); Au—Zn; Ni—(Zn, Cd); Pd—(Zn, Cd); Pt—(Zn, Cd)¹⁵. Mn—Zn-Legierungen mußten dagegen in evakuierten Quarzrohren eingeschmolzen werden. Diese Rohre befanden sich ihrerseits in einem zugeschweißten eisernen Bombenrohr, das ein Stück Zn oder Cd enthielt. Dadurch wurde ein Zersprengen der Ampullen verhindert. Cu—Hg-Legierungen wurden nach einer Vorschrift von *G. Tamman* und *T. Staßfurth*¹⁶ hergestellt¹⁷. Folgende Metalle wurden verwendet:

Cu	Elektrolytkupfer,	Zn	für Schiedsanalysen, Lab.
Ag	Fa. Bauer, Wien; 1000 fein,		Vieillemontagne, Belgien,
Au	unbekannter Herkunft,	Hg	doppelt vakuumdestilliert,
Pd	unbekannter Herkunft,	Sn	p. a., Kahlbaum,
Pt	Fa. Bauer, Wien; 1000 fein,	Si	kristallisiert,
Ni	Mond-Nickel,	Mn	Elektrolytmangan.
Cd	p. a. C. A. F. Kahlbaum,		

⁶ Proc. Roy. Soc. London **144**, 225 (1934); **147**, 396 (1934). — Siehe auch *N. F. Mott* und *J. E. Jones*, The theory of the properties of metals and alloys. Oxford. 1936.

⁷ Rev. mod. Physics **20**, 112 (1948).

⁸ *J. Schramm*, Z. Metallkunde **30**, 327 (1938).

⁹ *J. G. Dorfman* und *S. K. Sidorow*, J. exp. theoret. Physik **9**, 25 (1939); siehe auch *C. R. Moskau* **19**, 381 (1938).

¹⁰ *H. Endo*, Sci. Rep. Imp. Univ. Tokio **14**, 479 (1925).

¹¹ *C. S. Smith*, Physics **6**, 47 (1935).

¹² *C. T. Lane*, Physics **8**, 693 (1937).

¹³ *S. S. Bhatnagar* und *P. L. Kapur*, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **10**, 45 (1939); Ref. Chem. Zbl. **1939**.

¹⁴ *A. Knappwost* und *H. Nowotny*, Z. Metallkunde **33**, 153 (1940).

¹⁵ Die metallischen Komponenten wurden unter Schutzsalz (47 T KCl, 47 T NaCl und 6 T NaF) in Tiegeln aus Sinterkorund oder Porzellan zusammengesmolzen.

¹⁶ Z. anorg. allg. Chem. **143**, 357 (1925).

¹⁷ Dazu verwendeten wir feinverteilter Kupfer, das aus CuO (p. a. Merck) durch Reduktion im Wasserstoffstrom erhalten wurde.

Meßmethodik.

Unsere Apparatur stellt eine Abwandlung der von *P. Weiß* und *G. Foëx*¹⁸ angegebenen Methode dar. Sie erwies sich nach Erprobung verschiedener Systeme als sehr geeignet. Ein Quarzbalken (200 mm Länge, $\varnothing$ 1 mm), der an einem, in das Magnetfeld ragenden Ende einen geschliffenen Quarzring von 4 mm Durchmesser zur Aufnahme eines Tiegelchens trägt, ist einerseits an einem Kokonfaden aufgehängt und ruht anderseits in einem Achatlager auf der Schneide eines starren,

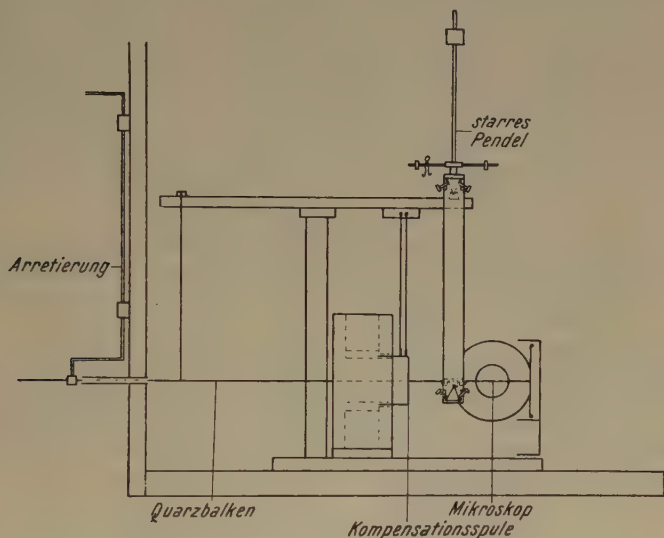


Abb. 1. Verwendete Apparatur, schematisch.

mit verstellbaren Gegengewichten versehenen Pendels (Abb. 1). Dadurch wird einmal die Empfindlichkeit gegenüber dem System von *Weiß-Foëx* bedeutend gesteigert und zum anderen das besonders bei leichten Systemen auftretende „Kleben“ verhindert. Die Schwingungsdauer des Systems betrug 5 bis 10 Sek., was die Ablesung (durch ein Mikroskop) gegenüber dem rasch schwingenden System von *Weiß-Foëx* wesentlich erleichterte. Die Kompensation erfolgte elektrodynamisch durch eine Spule, die weniger als 0,5 g wog und sich in dem engen Luftspalt eines starken AlNiCo-Magneten bewegte¹⁹. Wir arbeiteten mit einer Empfindlichkeit, bei der ein Teilstrich des Okularmikrometers (0,0176 mm) einer Kraft von 0,01 mg entsprach.

¹⁸ Vgl. etwa *G. Foëx*, Ann. Physique **16**, 196 (1926).

¹⁹ Die Stromzuführung geschah über 1 μ dicke Folien aus falschem Blattgold.

Es sei auf einen Umstand hingewiesen, der bei einem derartigen Meßsystem nicht übersehen werden darf. Man mißt in üblicher Weise so, daß auf das Kraftmaximum eingestellt wird, um sich die Schwierigkeiten der genauen Lokalisierung der Probe im Felde zu ersparen. Dies ist hier aus folgendem Grund nicht einwandfrei: Auf das System wirken zwei Kräfte, eine Kraft (K) auf die Probe und eine Kraft (K_1) auf den Quarzbalken. Davon nimmt K_1 gegen die Polschuhmitte monoton zu, K durchläuft jedoch ein Maximum, das in unserem Falle in einer Entfernung von zirka 9 mm von der Polschuhmitte lag. Das Maximum der auf das System wirkenden Kraft befindet sich also, je nach dem Verhältnis K/K_1 dazwischen, das heißt nicht an einem definierten Punkt des Feldes. Solange $K \gg K_1$ ist, spielen diese Überlegungen keine Rolle, doch können erhebliche Ungenauigkeiten auftreten, wenn man Stoffe wie die hier uns interessierenden Diamagnetika mißt, insbesondere, wenn sie ferromagnetische Verunreinigungen enthalten. Dann geht nämlich K mit wachsendem Feld sogar durch Null.

Die Genauigkeit der nach diesem Verfahren gemessenen Suszeptibilitäten kann aus folgenden Beispielen ersehen werden, die die mittleren Fehler einiger nur durchschnittlich guter $\chi - \frac{1}{H}$ -Extrapolationen zeigen²⁰: Cu—Si-Legierung mit 6,26% Si, gegläht: $10^6 \cdot \chi = -(0,348 - 0,033 \cdot 1/H \mp 0,006)$, Cu—Si-Legierung mit 7,68% Si, gegläht: $10^6 \cdot \chi = -(0,494 - 0,076 \cdot 1/H \mp 0,008)$, Cu—Hg-Legierung mit 31,0% Cu, gegläht: $10^6 \cdot \chi = +0,004 + 0,127 \cdot 1/H \mp 0,005$. Im allgemeinen ist demnach kein größerer Fehler als $0,01 \cdot 10^{-6}$ zu erwarten, sofern nicht sehr große Kräfte zu kleineren Einwaagen als die Normaleinwaage (etwa 30 mg) zwingen.

Untersuchung und Identifizierung der Proben.

Die in Tabelle 1 angeführten Legierungen wurden analytisch²¹, mikrophographisch und röntgenographisch untersucht, weil nicht alle hier behandelten Systeme in ihrem Aufbau vollständig bekannt sind. Von den etwa 90 insgesamt erhaltenen χ - $1/H$ -Diagrammen sind einige typische in Abb. 2 dargestellt.

Zur mikrophographischen Untersuchung wurden die Proben geschliffen und mit geschlämmter Tonerde poliert. Als Ätzmittel wurden für die im Aufbau genügend bekannten Zweistoffsysteme die von A. Schrader²² angegebenen benutzt. Es war auch bei den anderen Legierungssystemen, wie Pd—Zn, Pd—Cd, Pt—Zn, Pt—Cd, möglich, sich an die dort mitgeteilten Richtlinien zu halten. Die Mn—Zn-Legierungen wurden mit 1%iger alkoholischer Salpetersäure geätzt.

Zur röntgenographischen Analyse wurden Pulveraufnahmen (Cu—K- und Fe—K-Strahlung) durchgeführt, wobei wir in den meisten Fällen direkt die zu den magnetischen Messungen verwendeten Proben heranzogen. Die Kamera hatte einen Durchmesser von 57,3 mm und war mit Kochsalz geeicht.

²⁰ χ bedeutet stets die Suszeptibilität je Gewichtseinheit.

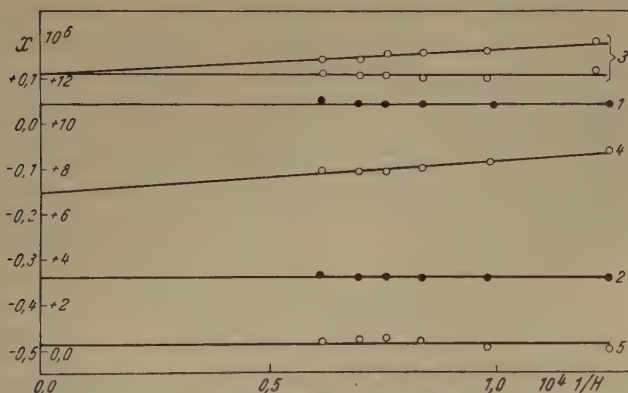
²¹ Geklammerte Werte bedeuten Einwaage, nicht analysiert.

²² A. Schrader, Ätzheft. Berlin: Gebr. Borntraeger. 1941.

Tabelle 1. Zusammensetzung der Legierungen.

System	Gehalte in Gewichtsprozenten
Cu—Zn	Cu: 30,2, (31,5), (32,9), 35,6, 38,8, 40,1, (41,4), 42,6, 44,9.
Cu—Cd	Cu: (20,0), 24,0, 27,2, 29,2, (35,0).
Cu—Hg	Cu: (22,0), (25,0), (28,0), (31,0), (34,0), (37,0).
Cu—Sn	Cu: 65,0, (68,0), 69,0, (70,1 ₅), 71,3, (75,0).
Cu—Si	Si: 5,64, 5,69, 6,26, 7,68, 8,59, 9,10, 10,12, 10,68, 11,71, (12,5).
Ag—Zn	Ag: 45,4, 50,4, 51,3, 55,0.
Ag—Al	Ag: (91,0), (92,0), (93,0).
Ag—Cd	Ag: 25,1, (32,4), (36,0), 38,6, 39,8, (45,0), 50,2.
Au—Zn	Au: (45,0), (55,0), (60,0), (65,0).
Mn—Zn	Mn: 5,9, 8,8 ₅ , 8,9, 12,8, 15,2, 24,5, 30,7.
Ni—Zn	Ni: (2,0), 5,5, 8,8, 13,2, 15,4, 20,1, (22,8), 25,6.
Ni—Cd	Ni: 4,74, 7,3, (9,6), 11,9.
Pd—Zn	Pd: 20,2, 25,5, 28,1, 35,0, 57,1.
Pd—Cd	Pd: (5,0), 11,8, 15,4, (17,7), 20,0, (25,0), (30,0).
Pt—Zn	Pt: (30,8), (35,0), (42,0).
Pt—Cd	Pt: 27,2, (30), 38,3, (40,0).

Alle Suszeptibilitätswerte beziehen sich auf einen angenommenen Wert für doppelt vakuumdestilliertes Quecksilber (Eichsubstanz) von

Abb. 2. Einige typische χ - $1/H$ -Diagramme.

Erklärung: (1): Mangan. (2): Mangan—Zink-Legierung mit 5,9% Mn, gegläht. (3): Zwei verschiedene Proben einer geglähten Cu—Si-Legierung mit 9,10% Si. Man beachte die Übereinstimmung des extrapolierten χ -Wertes. (4): Cadmium. (5): Anomal diamagnetische Platin—Zink-Legierung mit 30% Pt.

Für Probe 1 und 2 (●) gelten die Zahlen auf der rechten Seite des Ordinatenmaßstabes, für die übrigen Proben (○) die Zahlen links.

$\chi = -0,18 \cdot 10^{-6}$ bei 20 °C. Die in der Literatur dafür angegebenen Werte schwanken stark, wie übrigens alle Angaben über Suszeptibilitäten. Von E. Vogt²³ scheint ein Wert für Quecksilber mit großer

²³ Ann. Physik (5), 21, 791 (1934).

Genauigkeit bestimmt worden zu sein. Er fand $\chi = -0,168 \cdot 10^{-6}$. Das vorliegende Problem wird aber dadurch nicht beeinflusst; der typische Suszeptibilitätsverlauf bleibt erhalten. In diesem Sinne ist auch die folgende Tabelle zu verstehen, in der die von uns gemessenen Suszeptibilitäten der verwendeten Ausgangsmetalle verzeichnet sind. Diese Messungen wurden vor allem durchgeführt, um die Suszeptibilitäten in den einzelnen Systemen an die Werte der Komponenten einwandfrei anschließen zu können. Zudem geben sie über etwaige ferromagnetische Verunreinigungen der Ausgangsmetalle Aufschluß.

Tabelle 2. Suszeptibilitäten von Reinmetallen. $\chi \cdot 10^6$ bei 20°C .

Metall	Eigene Messung	Literaturwerte	
		neuester	ältere Arbeiten
Cu	— 0,08	— 0,080 (1)	— 0,086 (2)
Au ²⁴	— 0,11	— 0,139 (3)	— 0,118 (4)
Mn	+ 10,8	+ 9,60 (5)	+ 7,53 (6), + 20 (7)
Pd	+ 6,42	+ 5,32 (8)	+ 5,15 (9)
Pt	+ 1,36	+ 0,982 (10)	+ 1,10 (2)
Si	— 0,19	— 0,13 (11)	—
Zn	— 0,17 ₅	— 0,1746 (12)	— 0,143 (3)
Cd	— 0,15	— 0,1741 (12)	— 0,167 (13), — 0,183 (3)

Die eingeklammerten Ziffern beziehen sich auf Arbeiten folgender Autoren (1) Rao, 1935; (2) Mittelwert nach einer Zusammenstellung von K. Honda in „The international critical tables“, 1929; (3) de Haas und van Alphen, 1933; (4) Spencer-John, 1927; (5) Serres, 1938; (6) Shimizu, 1930; (7) Freese, 1928; (8) Grube und Winkler, 1936; (9) Goutrie-Bourland, 1931; (10) Collet-Foëx, 1931; (11) Owen, 1912; (12) Rao und Sriraman, 1938; (13) Hollens-Spencer, 1935.

Diskussion der Meßergebnisse.

1. Kupfer—Zink.

Dieses System wurde in seinem Aufbau schon sehr gründlich studiert. Es erübrigte sich daher eine röntgenographische Untersuchung. Die von uns vorgenommenen magnetischen Messungen²⁵ liegen im Bereich $\beta' + \gamma$ in ausgezeichneter Übereinstimmung mit jenen von H. Endo (loc. cit.). Im γ -Gebiet fallen unsere Meßwerte zwischen jene von Endo bzw. von Smith²⁵. Der typische Verlauf des anomalen Diamagnetismus in der Cu—Zn- γ -Phase ist damit vollauf bestätigt (Abb. 3).

²⁴ Extrapolierter Wert; das verwendete Gold war nicht frei von ferromagnetischen Verunreinigungen.

²⁵ Die Legierungen waren 48 Std. bei 500° gegläht.

2. Kupfer—Cadmium.

Der Aufbau ist ebenfalls vollkommen aufgeklärt. Auf Grund unserer Gefügebeobachtungen an Cu—Cd-Legierungen (48 Std. bei 400° gegläut) dürfte der γ -Bereich etwas weiter nach der Cd-reichen Seite zu liegen, als bei *M. Hansen*²⁶ angegeben²⁷. Das folgt auch aus der Lage des Suszeptibilitätsminimums, sowohl was unsere Messungen als auch die damit gut übereinstimmenden Ergebnisse von *C. S. Smith* anlangt. Die γ -Phase wurde in unseren Legierungen röntgenographisch kontrolliert und man findet für die χ -

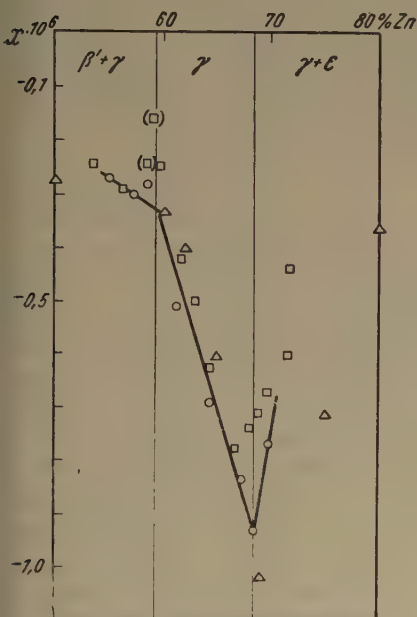


Abb. 3. Kupfer—Zink.

△: Messungen von Endo. □: Messungen von Smith. ○: Eigene Messungen.

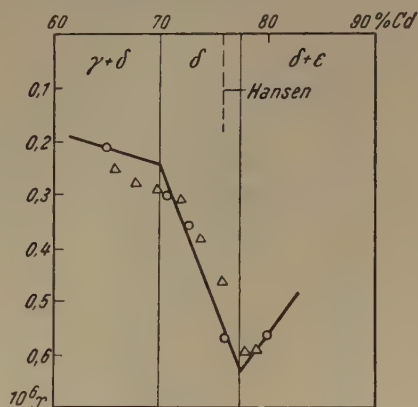


Abb. 4. Kupfer—Cadmium.

△: Messungen von Smith. ○: Eigene Messungen.

Werte den in Abb. 4 wiedergegebenen Verlauf. Derselbe ist dem im System Cu—Zn ähnlich, nur erscheint das Minimum weniger ausgeprägt.

3. Kupfer—Quecksilber.

Die bisher vorliegenden Untersuchungen sind hier recht unvollkommen. Es fällt auf, daß die *H.-R.-γ*-Phase nicht bei der Valenzelektronenkonzentration (V. E. K.) 21/13 liegt. Die bei 100° 150 Std. gegläuteten Proben mit 22, 25 und 28% Cu wurden röntgenographisch identifiziert und zeigten die charakteristischen Linien der *H.-R.-γ*-Struktur. Nach

²⁶ *M. Hansen*, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin: Springer-Verlag. 1936.

²⁷ Hier und im folgenden werden die Phasen immer nach *Hansen* bezeichnet, falls nicht im Text ausdrücklich anders bemerkt.

magnetischen Messungen von *Bhatnagar* und *Kapur*¹³ (loc. cit.) sollte in diesem System eine lineare Überlagerung der Werte von Kupfer und Quecksilber auftreten. Es ergab sich bei unseren Messungen, daß die *H.-R.- γ* -Phase wohl sehr schwach, aber nicht anomal diamagnetisch ist (Abb. 5). Allerdings konnten wir keine Additivität der χ -Werte beobachten²⁸, wie *Bhatnagar* und *Kapur*.

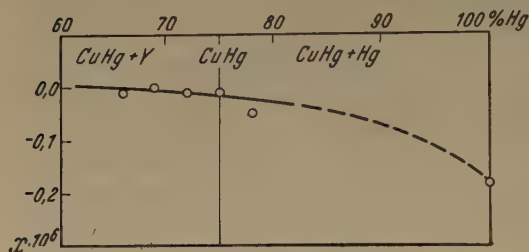


Abb. 5. Kupfer—Quecksilber.
O: Eigene Messungen.

4. Kupfer—Zinn.

Das Zustandsdiagramm ist in der Form, wie es bei *Hansen* zu finden ist, als gesichert anzusehen. Neuere Arbeiten geben allerdings bei 350° einen Zerfall von δ in $\alpha + \epsilon$ an²⁹.

Die untersuchten Legierungen wurden 48 Std. bei 400° geglüht und abgeschreckt. Eine Legierung mit 68,0% Cu ist homogen, ihre röntgenographische Überprüfung zeigt die typischen Linien der *H.-R.- γ* -Phase. Gegenüber den Angaben von *Endo* zeigen unsere Werte stärkeren Diamagnetismus (Abb. 6). Der Verlauf der eigenen Messungen weist, entsprechend dem sehr schmalen Homogenitätsbereich, etwa zwei Gerade auf, die sich in δ schneiden. Zur Festlegung eines Abfalles der χ -Werte im homogenen δ -Bereich gegen die Sn-reiche Seite zu, wie er in Analogie

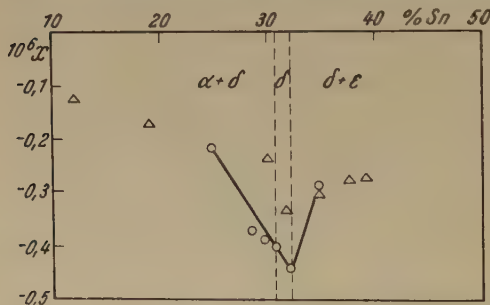


Abb. 6. Kupfer—Zinn.
Δ: Messungen von *Endo*. O: Eigene Messungen.

zu den bisher besprochenen Systemen anzunehmen wäre, ist die Zahl der Meßpunkte zu gering. Wir glauben, daß auch die Messungen von *Endo* unzureichend sind, um einen solchen Verlauf für gesichert zu halten.

5. Kupfer—Silicium.

Das Zustandsdiagramm hat ein außerordentlich verwickeltes Aussehen, die Angaben in der Literatur widersprechen einander zum

²⁸ Diese Autoren bemerken allerdings, daß nur bei frisch hergestellten Proben Additivität besteht; bei länger gelagerten Proben geht der Diamagnetismus zurück.

Teil²⁹. Das gilt einerseits für das Gebiet um 6% Si, wo nach neueren amerikanischen Darstellungen eine κ -Phase existieren soll, die bei rund 550° in $\alpha + \gamma$ zerfällt. Andererseits bestehen Unsicherheiten bezüglich der ε -Phase, die nach *S. Arrhenius* und *A. Westgren*³⁰ unterhalb 620° entstehen soll, während sie in der erstzitierten Arbeit bis etwa 800° beständig angegeben wird³¹. Wegen der Unübersichtlichkeit des Zustandsdiagramms wurden zur Ergänzung der Gefügeuntersuchungen mehrere Röntgenaufnahmen gemacht. Die geglühten Proben mit 5,69; 6,26 und 7,68% Si sind eindeutig zweiphasig; sie enthalten $\alpha + \text{Cu}_5\text{Si}$. Die geglühten Proben mit 8,59% Si und 9,10% Si sind im Gefüge praktisch homogen: Cu_5Si (β -Manganstruktur). Eine getemperte Legierung mit 10,12% Si ist heterogen und besteht aus $\text{Cu}_5\text{Si} + \eta$ -Phase. Die Zuordnung der Meßwerte zu den gefundenen Phasen mag hier wohl nicht völlig zweifelsfrei sein. Es wurden daher die magnetischen Messungen besonders kritischer Stellen wiederholt. Ein genauer Verlauf unter Berücksichtigung der Phasengrenzen kann hier wegen der geringen Zahl von Maßpunkten nicht angegeben werden. Es ergibt sich die merkwürdige Tatsache, daß die Cu_5Si -Phase an der kupferreichen Seite anomal diamagnetisch ist, während die Si-reiche Seite dieser Phase sogar ein wenig paramagnetisch ist (Abb. 7). Um zu prüfen, ob allgemein Phasen mit

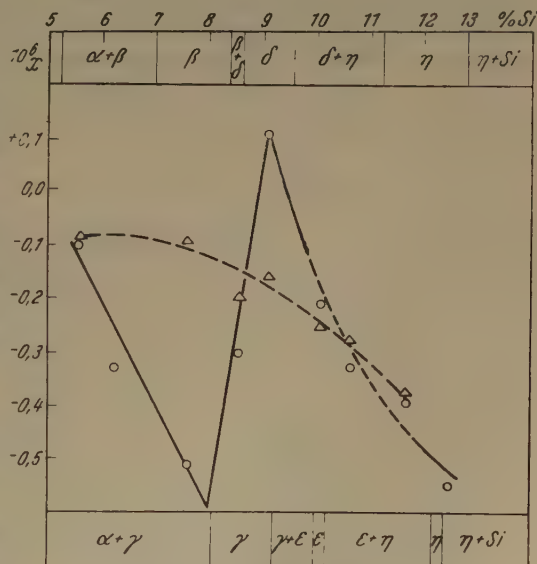


Abb. 7. Kupfer—Silicium.

○: Geglühte Legierungen. △: Abgeschreckte Legierungen. Die Angaben am oberen Ende des Diagramms geben den Aufbau abgeschreckter Proben; unten stehen die Phasen, die in geglühten Legierungen auftreten.

ders kritischer Stellen wiederholt. Ein genauer Verlauf unter Berücksichtigung der Phasengrenzen kann hier wegen der geringen Zahl von Maßpunkten nicht angegeben werden. Es ergibt sich die merkwürdige Tatsache, daß die Cu_5Si -Phase an der kupferreichen Seite anomal diamagnetisch ist, während die Si-reiche Seite dieser Phase sogar ein wenig paramagnetisch ist (Abb. 7). Um zu prüfen, ob allgemein Phasen mit

²⁹ Metals Handbook, 1948 edition (The American Society for Metals, Cleveland, 1948).

³⁰ Siehe *Hansen* (loc. cit.).

³¹ Ein Teil der untersuchten Legierungen wurde aus der Schmelze abgeschreckt, ein anderer Teil zuerst 24 Stdn. bei 650° und anschließend 24 Stdn. bei 550° getempert. Diese Glühung erfolgte mit Rücksicht auf die oben angegebene Bildungstemperatur der ε -Phase nach *Arrhenius* und *Westgren*.

β -Manganstruktur anomal diamagnetisch sind, wurde die entsprechende Silber-Aluminium-Phase hergestellt, die in der Tat kräftigen anomalen Diamagnetismus zeigte.

Es müßte möglich sein, hier die oben erwähnte Theorie von Jones über den anomalen Diamagnetismus der Hume-Rothery- γ -Phasen anzuwenden. Die Phasen vom β -Mangantyp kristallisieren in einem Gitter mit 20 Atomen in der Elementarzelle. Das Volumen der Kugel, die man in den innerster Brillouin-Polyeder einschreiben kann, beträgt hier nach Mott und Jones (loc. cit.) 1,41 Elektronen pro Atom. Es ist nun bekannt, daß die Phasen

vom β -Mangantyp bei einer V. E. K. von $3/2$ auftreten. Dies übersteigt das Fassungsvermögen der eingeschriebenen Kugel um 0,09 Elektronenzustände pro Atom. Es scheinen also hier grundsätzlich die gleichen Verhältnisse vorzuliegen, wie bei den Hume-Rothery- γ -Phasen, wo nach obigen Autoren ebenfalls 0,09 Elektronen pro Atom über das Fassungsvermögen der entsprechenden Kugel hinaus vorhanden sind, was dann zu Überlappung und star-

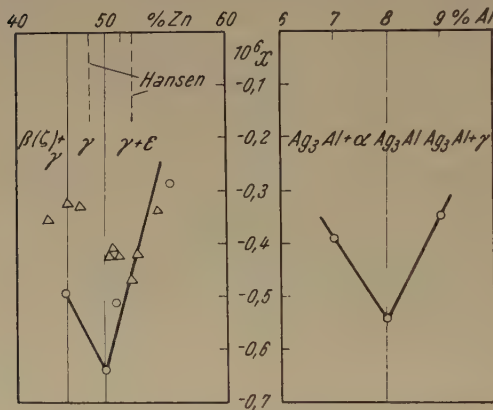


Abb. 8. Silber—Zink und Silber—Aluminium.
 $\triangle$: Messungen von Smith. $\circ$: Eigene Messungen.

ker Krümmung der Fläche der Energieverteilung Anlaß gibt.

Bemerkenswert ist ferner das Auftreten von anomalem Diamagnetismus in der η -Phase, deren Gitter kompliziert und bis jetzt unbekannt ist. Anhaltspunkte für das Bestehen einer ϵ -Phase haben wir nicht gefunden. Eine abgeschreckte Probe mit 9,10% Si, die etwa oberhalb der Cu_5Si -Phase beständig ist, soll ein den H - R - γ -Phasen ähnliches Gitter haben. Das Diagramm läßt aber eher eine einfache Überstruktur vom B 2-Typ vermuten, was auch Arrhenius und Westgren bereits bemerkt haben. Die Legierung ist jedoch nicht anomal diamagnetisch.

Den verschiedenen Strukturen bei höherer Temperatur entsprechend ist der Verlauf der Suszeptibilitäten bei den abgeschreckten Legierungen anders. Es fehlt bei den Cu-reichen Legierungen die β -Manganphase und damit der Träger des anomalen Diamagnetismus. Erst gegen die η -Phase zu, die nach unseren Befunden keine Umwandlung mit der Temperatur erleiden dürfte (die Suszeptibilitäten der geglühten und der abgeschreckten Legierungen sind praktisch gleich), tritt anomaler Diamagnetismus auf.

6. Silber—Zink.

Im γ -Gebiet fehlen in diesem System sichere Angaben. Der in Abb. 8 angegebene Homogenitätsbereich paßt besser zu unseren Messungen als jener nach *Hansen*. Eine im Schliff homogene Legierung mit 50,4% Ag wurde zur Kontrolle röntgenographiert. Die Messungen von *Smith* stimmen hier nicht gut mit unseren Ergebnissen (an 48 Stdn. bei 500° geglühten Legierungen) überein. Das von uns gefundene Suszeptibilitätsminimum liegt wesentlich tiefer. Der Verlauf der Suszeptibilitäten ist wieder ähnlich wie bei den schon erwähnten *H.-R.- γ* -Phasen. Es bleibt aber dieselbe Unsicherheit bezüglich des Verlaufes im Innern der Phase wie bei Cu—Sn.

7. Silber—Cadmium.

Im Gebiet der γ -Phase fehlen wieder gesicherte Daten. Es wurden Legierungen untersucht, die 48 Stdn. bei 450° getempert waren. Ein Röntgenogramm an einer heterogenen Legierung zeigte die *H.-R.- γ* -Struktur. Die magnetischen Messungen ergaben ein wesentlich schwächer ausgeprägtes Minimum als bei Silber—Zink. Unsere Meßwerte weichen teilweise von denen nach *Smith* merklich ab (Abb. 9).

Wir sind jedoch der Ansicht, daß mit Rücksicht auf die unvollkommene Meßmethodik, die dieser Autor verwendete — Zylindermethode mit Analysenwaage in der älteren, von *A. Knappwost*³² kritisierten Form —, unseren Werten eine größere Sicherheit zukommt.

8. Silber—Aluminium.

In diesem System, das genau bekannt ist, interessierte uns, wie bereits erwähnt, nur die Suszeptibilität der Ag_3Al -Phase. Es wurden daher röntgenographisch identifizierte Legierungen untersucht, die 24 Stdn. bei 550° und dann 48 Stdn. bei 400° getempert waren. Durch einen Suszeptibilitätswert von $\chi = -0,53 \cdot 10^{-6}$ ist hier das Auftreten von anomalem Diamagnetismus zweifellos sichergestellt (Abb. 8).

9. Gold—Zink.

Auch hier gibt es im Gebiete der uns interessierenden Strukturen keine präzisen Angaben. Die γ -Phase soll bei etwa 150° eutektoid zu

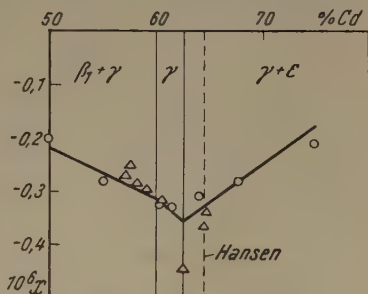


Abb. 9. Silber—Cadmium.

△: Messungen von *Smith*.

○: Eigene Messungen.

Der Homogenitätsbereich der γ -Phase dürfte, wie eingezeichnet, etwas schmaler sein als bei *Hansen* angegeben.

³² Z. Elektrochem. 47, 890 (1941); Z. physik. Chem., Abt. A 188, 246 (1941); 191, 261 (1942).

$\beta + \gamma_1$ zerfallen; die letztgenannte Kristallart geht an der Zn-reichen Seite in $\gamma_2 + \varepsilon$ über. Die mit γ , γ_1 , γ_2 bezeichneten Phasen sind alle untereinander ähnlich und haben relativ große Elementarzellen. Gefügeuntersuchungen stehen mit dem Diagramm nach *Hansen* im Einklang. Eine abgeschreckte Legierung mit 40% Zn zeigt röntgenographisch die *H.-R.- γ* -Phase. Sie hat von den untersuchten Gold—Zink-Legierungen die am stärksten negative Suszeptibilität. Aus der geringen Zahl unserer Messungen kann allerdings ein Suszeptibilitätsverlauf nicht angegeben werden. Da die eigentliche *H.-R.- γ* -Phase bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig ist, wurden weitere Untersuchungen nicht angestellt. Die Suszeptibilitäten seien nachstehend zahlenmäßig wiedergegeben.

Legierung	$10^6 \cdot \chi$	Legierung	$10^6 \cdot \chi$
65,0% Au, geglüht	— 0,23	45% Au, geglüht	— 0,20
60,0% Au, geglüht	— 0,21	60% Au, abgeschreckt .	— 0,36
55,0% Au, geglüht	— 0,04		

Interessant ist, daß die abgeschreckte Legierung mit 60% Au — im Gegensatz zu den geglühten Proben — ferromagnetische Bestandteile nicht zu enthalten scheint, das heißt, daß anscheinend die verunreinigende Phase erst beim Glühen auftritt (Ausscheidung). Dies ist aus den χ -1/*H*-Diagrammen sehr deutlich erkennbar.

10. Mangan—Zink.

Eine ausführliche Untersuchung des Zustandsschaubildes hat *J. Schramm*³³ gegeben³⁴, der allerdings die meisten Phasengrenzen nicht genau ermittelte. Gegenüber älteren Arbeiten (siehe *Hansen*) bestehen erhebliche Widersprüche. Wir konnten in diesem System im Gebiete der *H.-R.- γ* -Phase, deren Existenz röntgenographisch verifiziert wurde, keinen anomalen Diamagnetismus feststellen. Da jedoch in diesem System ferromagnetische Phasen auftreten, ist noch nicht erwiesen, ob der anomale Diamagnetismus wirklich fehlt.

Das Auftreten von Ferromagnetismus bei Mangan—Zink ist nicht überraschend, wurde aber unseres Wissens bis jetzt in der Literatur nicht beschrieben. Es ist eindeutig gesichert, daß hier der Ferromagnetismus nicht durch irgendwelche Verunreinigungen hervorgerufen wird³⁵. Das verwendete Elektrolytmangan enthält ebenso wie das Zink,

³³ Z. Metallkunde **32**, 399 (1946).

³⁴ Die Bezeichnungen beziehen sich auf die erwähnte Arbeit von *Schramm*.

³⁵ Auf eventuelle Nitridbildung ist dieser Ferromagnetismus nicht zurückzuführen, was peinlich genau geprüft wurde.

wie das χ - $1/H$ -Diagramm zeigt, keine Spur ferromagnetischer Verunreinigungen (Abb. 2).

Bei den Proben mit 24,5 und mit 30,7% Mn konnten Curie-Punkte oberhalb Zimmertemperatur festgestellt werden. Es sei dazu bemerkt, daß der Abfall der Magnetisierung hierbei nicht sehr ausgeprägt verläuft; bei 24,5% Mn z. B. geht diese nur im Verhältnis 5 : 1 zurück. Die Umwandlung scheint sich auch über einen merklichen Temperaturbereich zu erstrecken³⁶. Es zeigte sich, daß bei den anderen untersuchten Legierungen, soweit sie im folgenden als ferromagnetisch beschrieben sind, diese Temperaturen zwischen 0° und rund — 100° C liegen. Auch hier ist der Abfall nicht sehr schroff. Unterhalb dieser Temperaturen verhalten sich diese Legierungen jedoch wie gewöhnliche ferromagnetische Körper, das heißt man kann sie mit einem Permanentmagneten aufheben. Interessant sind die an den Proben mit 24,5 und 30,7% Mn festgestellten Hystereserscheinungen. Nach dem raschen Abkühlen solcher Legierungen, die vorher bis über den Curie-Punkt erwärmt waren, ist, wenn man unmittelbar anschließend mißt, lediglich ein starker Paramagnetismus zu beobachten; der volle Wert der Magnetisierung entwickelt sich erst langsam während etwa 30 Min.

Eine Probe mit 15,2% Mn, 96 Std. bei 300° gegläht, ist bei tiefen Temperaturen deutlich ferromagnetisch (allerdings nicht so stark, wie nach 48 Std. Glühung bei 450°). Sie enthält neben der H - R - γ -Phase (I') noch geringe Mengen der hexagonal dichtgepackten ϵ -Phase, die einen beträchtlichen homogenen Bereich (9,5 bis 50%) hat. Eine vollkommene Homogenisierung der Probe gelang wegen der tiefen Bildungstemperatur der Phase nicht. Demnach genügen die geringen Mengen an ferromagnetischer Phase, die die Probe noch enthält, um den etwa vorhandenen anomalen Diamagnetismus zu überdecken. Eine heterogene Legierung mit 12,8% Mn (96 Std. bei 300° gegläht) zeigt ähnliche magnetische Erscheinungen wie die eben besprochene Probe.

Eine Probe mit 8,9% Mn weist nach rascher Abkühlung im Röntgenogramm fast reines ϵ auf, obwohl sie nach Schramm bereits im δ_1 -Bereich liegen sollte. Sie zeigt bei tiefen Temperaturen ein deutlich ferromagnetisches Verhalten. Nach 96stündiger Glühung bei 300° verschwindet ϵ zugunsten der δ_1 -Phase. Die dann fast homogene Probe konnte bereits mit unserer Apparatur untersucht werden. Es ergab sich $\chi = +5,40 \cdot 10^{-6}$. Es wäre denkbar, daß dieser starke Paramagnetismus mit Resten der ϵ -Phase zusammenhängt. Dabei ist jedoch bemerkenswert, daß die χ - $1/H$ -Diagramme dieser Legierung und auch der weiter unten besprochenen mit 5,9% Mn keine Spur einer ferromagnetischen Verunreinigung erkennen lassen (Abb. 2).

³⁶ Ähnliche Erscheinungen werden bei W. Gerlach, Z. Metallkunde 40, 281 (1941), beobachtet.

Die Zn-reichste Legierung (5,9% Mn), die nach *Schramm* den Zinkmischkristall enthalten soll, ist in ungekühltem Zustand noch ungefähr so stark paramagnetisch wie reines Mangan (!). Das Gefüge zeigt eine peritektische Reaktion, bei der man nach Ätzung braune Kerne erkennen kann. Nach Glühung (96 Stdn. bei 300°) sinkt der Paramagnetismus dieser Probe bis auf $\chi = +3,20 \cdot 10^{-6}$ und im Gefüge sind die Kerne verschwunden. Eine Legierung mit 24,5% Mn — 48 Stdn. bei 350° gegläht, also etwas oberhalb der von *Schramm* in diesem Gebiet angegebenen peritektischen Umwandlungstemperatur — ergibt im Röntgendiagramm eindeutig ε . Diese Phase ist auch bei Zimmertemperatur ferromagnetisch, ihr Curie-Punkt liegt bei rund 100° C. Eine langsam abgekühlte Probe mit 30,7% Mn hat ein heterogenes, eutektoides Gefüge und dürfte aus ($\varepsilon + \beta$) bestehen. Der Ferromagnetismus ist hier weniger ausgeprägt, der Curie-Punkt liegt etwas tiefer. Nach diesem Verhalten ist zu schließen, daß der Ferromagnetismus an die ε -Phase gebunden ist.

Nach den Überlegungen von *H. Bethe* und *A. Sommerfeld*³⁷ muß das Verhältnis $r_{\text{Gitter}}/r_{\text{Schale}}$ für Gitter von Übergangsmetallen > 3 sein, damit Ferromagnetismus auftritt. Für Mangan liegt dieser Quotient bei etwa 2,97, so daß man systematisch zu ferromagnetischen Legierungen gelangt, wenn man durch Zusätze die Abstände zwischen den Manganatomen aufweitet.

Eine unmittelbare Beziehung besteht zwischen der hexagonal dicht gepackten Phase $\text{Mn}_{11}\text{Sn}_3$ ³⁸ und der Mn—Zn- ε -Phase. Der Curie-Punkt von $\text{Mn}_{11}\text{Sn}_3$ wurde von *H. Potter*³⁹ zu 117° C bestimmt. Da Zinn einen viel größeren Radius als Zink besitzt, genügen zur entsprechenden Vergrößerung einer fiktiven Manganzelle vom A3-Typ viel weniger Atome als bei Zink. Die Gitterkonstanten lassen dies erkennen:

$\text{Mn}_{11}\text{Sn}_3$: $a = 2,825$ A. E.; $c/a = 1,595$ ⁴⁰.

Mn—Zn- ε -Phase: $a = 2,757$ A. E.; $c/a = 1,609$ (für 20,1 At-% Mn).

Entsprechend dem Verhältnis $r_{\text{Gitter}}/r_{\text{Schale}} = 3,01$ für ε (Mn—Zn) bzw. 3,12 für $\text{Mn}_{11}\text{Sn}_3$ liegen die Curie-Temperaturen für Mn—Zn tiefer und nehmen für Zink-ärmere Proben ab⁴¹.

Allerdings bestehen bei ε (Mn—Zn) einige Besonderheiten. Man kann ja bei dem erheblichen Zinküberschuß nicht mehr recht von einem Mangan-Trägergitter sprechen, wie bei $\text{Mn}_{11}\text{Sn}_3$. Ferner ist der Befund merkwürdig, daß hier die Hochtemperaturphase ferromagnetisch ist,

³⁷ *A. Sommerfeld* und *H. Bethe*, Handbuch der Physik, Bd. XXIV/2, S. 595 ff.

³⁸ *H. Nowotny* und *H. Schubert*, Z. Metallforsch. 1, 17 (1946).

³⁹ Philos. Mag. J. Sci. (7), 12, 255 (1931).

⁴⁰ Angegeben ist die halbe a -Achse, da eine Überstruktur nach $2a$ vorliegt.

⁴¹ Manganradius mit 1,31 A. E., *J. Schramm*, Z. Metallkunde 30, 327 (1938), angenommen.

obwohl man weiß, daß z. B. bei den *Heusler*-Typen — und um eine solche Art von Ferromagnetismus muß es sich hier handeln — der Ferromagnetismus an eine Ordnungsstruktur gebunden ist. Der entsprechende Ordnungstyp in unserem Fall wäre das MnZn_3 (Ll_2 -Typ), die kubische, bei Raumtemperatur beständige α -Phase. Im hexagonalen Gitter käme ein DO_{19} - oder ein Ni_3Ti -Typ in Frage.

Wegen des geringen Unterschiedes im Streuvermögen von Mangan und Zink kann jedoch die Ordnung im hexagonalen Gitter ebensowenig wie bei der kubischen Phase in einfacher Weise nachgewiesen werden. Andeutungen von Überstrukturlinien sind in unseren Pulveraufnahmen nicht zu finden.

Daß für das Auftreten des Ferromagnetismus die Zahl der Manganatome nicht notwendig überwiegen muß, zeigen die *Heusler*-Phasen selbst. Hier hat man ja ebenfalls einen Überschub an fremden Atomarten; man kann die *Heusler*-Legierung zum Vergleich in folgender Weise schreiben: CuCuAlMn . Die Zusammensetzung der ε -(Mn — Zn)-Phase wäre dann ganz analog ZnZnZnMn ; nur ist im ersten Falle die Koordinationszahl 8, in unserem Falle 12.

Die Ordnungstendenz und damit die Spinparallelstellung dürfte mit zunehmendem Zinkgehalt nach dem Überschreiten der Konzentration Zn_3Mn teilweise wieder abnehmen, so daß der größere Mn — Mn -Abstand und dessen günstiger Einfluß auf das Austauschintegral zum Teil wieder kompensiert wird. Das zeigt auch das Verhalten der zinkreicheren Legierungen.

11. Nickel—Zink.

Das System ist ausführlich studiert. Neuere Untersuchungen von *J. Schramm*⁴² machen im Gebiete der *H.-R.- γ* -Phase noch eine peritektische Reaktion $\gamma + \Gamma = \Gamma_1$ wahrscheinlich⁴³. Eigene Röntgenaufnahmen lassen an den Proben mit 74,4% bzw. 84,6% Zn ⁴⁴ nur sehr geringe Unterschiede hinsichtlich ihrer Struktur erkennen. Dies würde

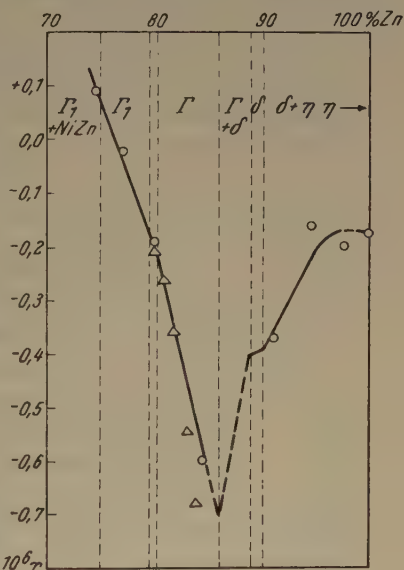


Abb. 10. Nickel—Zink.
 Δ : Messungen von Dorfman-Sidorow.
 $\circ$: Eigene Messungen.

⁴² Z. Metallkunde 30, 122, 131, 327 (1938).

⁴³ Die Bezeichnungen stimmen mit denen von *Schramm* überein.

⁴⁴ Die untersuchten Legierungen waren 48 Stdn. bei 450° getempert.

die Existenz von Γ_1 bestätigen, allerdings enthält die Legierung mit 74,4% Zn im Gefüge etwas γ . Sie ist schwach paramagnetisch, das heißt, daß NiZn Paramagnetismus zeigt.

Der Verlauf der Suszeptibilitäten ist wieder der für die H .- R .- γ -Phasen typische (Abb. 10); es treten kräftige anomal diamagnetische Werte auf, die etwas oberhalb der Meßpunkte von *Dorfman-Sidorow* liegen. Auf der Nickelseite stimmen die eigenen Werte jedoch vorzüglich mit denen dieser Autoren überein. Es ergibt sich demnach ein geschlossener Gang der χ -Werte zwischen 0 und 25,6% Ni. Wie bei Kupfer—Zink hat der anomale Diamagnetismus wieder an der zinkreichen Seite der Γ -Phase seinen Höchstwert.

12. Nickel—Cadmium.

Es existieren hier nur wenige, unsichere Angaben über das Zustandsdiagramm²⁶. Das Vorkommen einer H .- R .- γ -Phase ist aber gesichert und wurde von uns röntgenographisch bestätigt. Der Homogenitätsbereich dieser Phase liegt aber nicht eindeutig fest. Es wurde daher von uns nur stichprobenartig, an 48 Std. bei 400° getemperten Legierungen auf das Vorkommen von anomalem Diamagnetismus geprüft. Wir fanden an einer Probe mit 4,7% Ni, die nach dem Röntgendiagramm $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$ enthält, eine merklich anomale Suszeptibilität. Proben mit 7,3 und 9,6% Nickel weisen bereits eine Zunahme der Werte auf, so daß man den Bereich der H .- R .- γ -Phase etwas gegen Cadmium verschoben annehmen kann (Abb. 11). Eine Nickel-Cadmium-

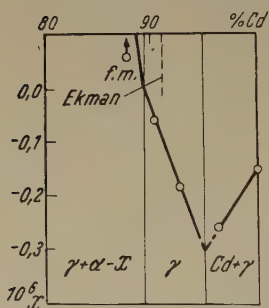


Abb. 11. Nickel—Cadmium.
f.m. bedeutet ferromagnetisch.

Legierung mit 11,9% Ni war bereits ferromagnetisch, wobei allerdings nicht sicher ist, ob dieser Ferromagnetismus nicht auf Verunreinigungen durch ungelöstes Nickel zurückzuführen ist.

13. Palladium—Zink.

Außer einer röntgenographischen Untersuchung von *W. Ekman*⁴⁵, der die H .- R .- γ -Struktur der Phase $\text{Pd}_5\text{Zn}_{21}$ feststellte, liegen hier keine Daten vor. Durch eigene Beobachtung wurde die Existenz dieser Phase bestätigt und ferner die anschließende Phase PdZn (Ll_0 -Typ) gefunden⁴⁶.

Magnetische Messungen an 48 Std. bei 500° geglühten Legierungen ergeben hier wieder einen sehr ausgeprägten anomalen Diamagnetismus (Abb. 12); so hat eine Legierung mit 25,5% Pd eine Suszeptibilität von $\chi = -0,78_5 \cdot 10^{-6}$.

⁴⁵ Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B 10, 1 (1930); Ref. J. Inst. Metals London 50, 477 (1932).

⁴⁶ H. Nowotny und H. Bittner, Mh. Chem. 81, 679 (1950).

Interessant ist der Anstieg zu hohen paramagnetischen χ -Werten mit zunehmendem Pd-Gehalt. Auf Grund des Gefüges kann man die in Abb. 12 wiedergegebenen Phasengrenzen ungefähr festlegen. Auch in diesem System scheint mit großer Sicherheit der anomale Diamagnetismus an der zinkreichen Seite seinen Höchstwert zu erreichen.

Der Paramagnetismus ist derart kräftig, daß er ohne Abänderung unserer Apparatur nicht gemessen werden konnte. Es ist leicht möglich, daß solche Legierungen bereits

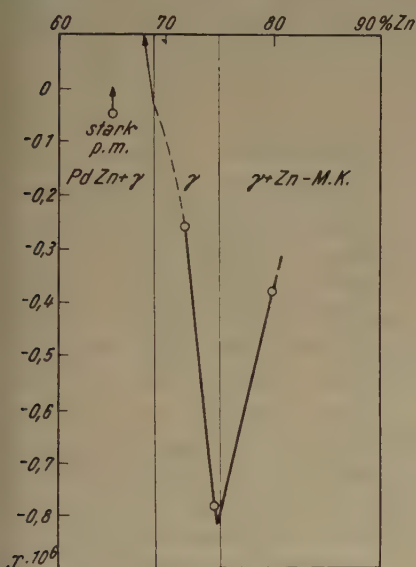


Abb. 12. Palladium—Zink.
p. m. bedeutet paramagnetisch.

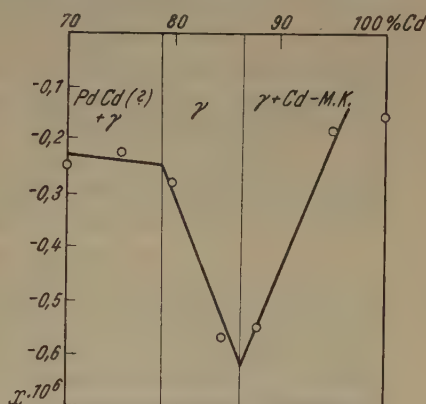


Abb. 13. Palladium—Cadmium.

ferromagnetischen Charakter haben. Die stark paramagnetische (bzw. ferromagnetische) Phase ist demnach PdZn, eine typische Ordnungsstruktur. Der Vergleich mit dem dazu isotypen CoPt zeigt, daß sich hier die Verhältnisse gerade umkehren. Bei dem Paar Co—Pt sind nämlich die Co—Pt-Mischkristalle ferromagnetisch, CoPt selbst ist jedoch paramagnetisch. Das ist auch verständlich, da ja bei Legierungen, deren einer Partner an sich ferromagnetische Eigenschaften hat, der Einbau fremder Atome anders wirken muß, als bei solchen, bei denen das Austauschintegral durch Gitteraufweitung gerade noch positiv wird. Es sei noch darauf hingewiesen, daß abgeschreckte Legierungen aus dem Gebiete über 35% Pd keinen nennenswerten Paramagnetismus zeigen. Dies kann darin begründet sein, daß die Ordnungsphase PdZn an ihrer Ausbildung verhindert wird.

14. Palladium—Cadmium.

In diesem System fehlen ebenfalls außer einer Arbeit über die γ -Phase von W. Ekman und A. Westgren⁴⁵ jegliche Angaben. Eine kurze mikro-

graphische und röntgenographische Untersuchung Cd-reicher Legierungen, die sämtlich 48 Stdn. bei 400° geglüht worden waren, ergab bis 30% Pd lediglich das Auftreten des Cd-Mischkristalls und der *H.-R.-γ*-Phase. In Übereinstimmung damit stehen auch hier die magnetischen Untersuchungen; es ergibt sich wieder anomaler Diamagnetismus (Abb. 13). Der Minimalwert wird erwartungsgemäß bei der Cd-reichen Grenze beobachtet. Das Minimum ist weniger kräftig als bei Pd—Zn. Ebenso fällt auf, daß hier kein Paramagnetismus der angrenzenden Phase in Erscheinung tritt.

15. Platin—Zink und Platin—Cadmium.

Beide Systeme wurden wieder nur stichprobenartig untersucht. Die Existenz der *H.-R.-γ*-Phasen wurde in beiden Systemen bestätigt⁴⁷. Die Glühung der Pt—Zn-Legierungen erfolgte 48 Stdn. bei 500°, die der Pt—Cd-Legierungen ebenso lange bei 400°. Bei Platin—Zink waren Proben mit höherem Pt-Gehalt stark paramagnetisch bzw. ferromagnetisch mit denselben Vorbehalten wie bei Pd—Zn. Eine Legierung mit 30,0% Pt zeigte jedoch bereits anomalen Diamagnetismus: $\chi = -0,49 \cdot 10^{-6}$. Im System Pt—Cd wurde dagegen gewöhnlicher Diamagnetismus gefunden. Bedenkt man aber, daß wegen der Additivität der Suszeptibilitäten im heterogenen Bereich ein paramagnetischer Wert resultieren müßte, so ist auch dieses Verhalten als anomal anzusprechen. Die bei Pt—Cd erhaltenen Werte seien unten numerisch wiedergegeben, da ein Zusammenhang in der graphischen Darstellung nicht hervortritt:

Gew. % Platin	$10^6 \cdot \chi$
40,0	+ 0,10
38,3	$\pm 0,00$
30,0	— 0,10
27,2	— 0,18

Schlußfolgerungen.

Aus den magnetischen Messungen kann man daher mit Sicherheit folgende Regelmäßigkeiten erkennen:

1. *Wie seit längerem angenommen, sind tatsächlich fast alle H.-R.-Phasen anomal diamagnetisch.*
2. *Nicht mehr anomal diamagnetisch ist die γ-Phase im System Cu—Hg, ebenso kann man auch Pt₅Cd₂₁ nach obigen Befunden nicht mehr als anomal diamagnetisch ansprechen.*
3. *Mit zunehmendem Atomgewicht des B-Partners wird der anomale Diamagnetismus (spezifische Suszeptibilität) systematisch schwächer, wie Abb. 14 zeigt.*

⁴⁷ Vermutlich besteht eine PtCd-Phase mit Ll₀-Typ.

Dies bedeutet, daß die atomaren Werte der Minima bei derartigen Phasen *wenig* verschieden sind. Betrachtet man in Abb. 14 die Reihe der A-Metalle, von unten nach oben, so tritt beim Nickel zum erstenmal keine Quecksilberphase mehr auf; dasselbe gilt von Platin; bei Gold existiert schließlich nicht einmal mehr mit Cadmium eine γ -Phase. Ob dieser Darstellung eine Gesetzmäßigkeit zugrunde liegt, sei dahingestellt.

4. *Anomaler Diamagnetismus tritt auch bei Gittern vom β -Mangantyp auf.*

Man kann dies, wie eingangs erwähnt, aus dem Aufbau und der Auffüllung ihrer *Brillouin*-Zonen verstehen. Ähnlich müssen die Verhältnisse bei der η -Phase im System Cu—Si liegen.

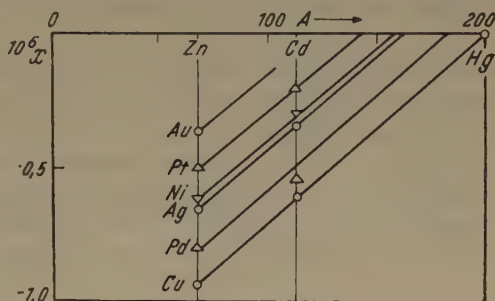


Abb. 14. Minimalsuszeptibilitäten als Funktion des Atomgewichtes der B-Metalle.

Zusammenfassung.

Die Theorien des anomalen Diamagnetismus werden besprochen und eine Zusammenstellung der bisher erschienenen Untersuchungen über anomalen Diamagnetismus in *Hume-Rothery*- γ -Phasen gegeben. Es wird eine Apparatur beschrieben, die in Anlehnung an die Methode nach *Weiß-Foëx* gebaut wurde. Dabei ist eine Aufhängung durch ein starres Pendel ersetzt. Es wird gezeigt, daß die Methode des Vergleiches maximaler Kraftwirkungen bei Messungen an schwachmagnetischen Stoffen zu erheblichen Fehlern führen kann, weshalb sie von uns nicht angewandt wurde. Die Genauigkeit der verwendeten Methode wird diskutiert.

Legierungen aus den Systemen: Cu—Zn (Cd, Hg, Si, Sn); Ag—Zn (Cd, Al); Au—Zn; Ni—Zn (Cd); Mn—Zn; Pd—Zn (Cd); Pt—Zn (Cd) wurden in ihrem Aufbau untersucht und magnetisch gemessen.

Die Suszeptibilitäten der verwendeten Metalle werden bestimmt und mit Literaturwerten verglichen.

Bei den Systemen: Cu—Zn (Cd, Sn), Ni—Zn, Ag—Zn (Cd) konnten die bekannten Ergebnisse über den anomalen Diamagnetismus im wesentlichen bestätigt werden.

Anomaler Diamagnetismus wurde erstmalig bei den *Hume-Rothery*- γ -Phasen von Ni—Cd, Pd—Zn (Cd) und Pt—Zn festgestellt. Ferner auch bei Cu_5Si sowie bei Ag_3Al — beides Phasen mit β -Mangantyp — ebenso bei der η -Phase im System Cu—Si. Dagegen verhalten sich die *H.-R.-* γ -Phasen in Pt—Cd und Cu—Hg normal diamagnetisch.

Auf die mögliche Anwendung der Theorie von Jones über den anomalen Diamagnetismus der *H.-R.- γ* -Phasen auf Gitter vom β -Mangantyp wird hingewiesen. Im System Mn—Zn wird Ferromagnetismus festgestellt, der wahrscheinlich an die hexagonal dicht gepackte ϵ -Phase gebunden ist.

In den Systemen Pt—Zn und Pd—Zn wurden in unmittelbarer Nähe der anomal diamagnetischen *Hume-Rothery- γ* -Phasen stark paramagnetische Verbindungen gefunden; bei Pd—Zn ist es die Phase PdZn (Ll_0 -Typ).

Es kann gezeigt werden, daß ein charakteristischer Zusammenhang des Minimums der anomal diamagnetischen Suszeptibilität in *Hume-Rothery- γ* -Phasen mit dem Atomgewicht der beteiligten Metalle besteht. Damit scheint es möglich zu sein, auf die Existenz von *Hume-Rothery- γ* -Phasen in ähnlichen Systemen zu schließen.

Über das Schwefelmonoxyd.

11. Mitteilung: Reaktionen des Schwefelmonoxyds mit organischen Verbindungen.

Von

P. W. Schenk, F. Thoma und E. Böhm.

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 8. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. März 1950.)

In einer Reihe von früheren Mitteilungen wurde über die Darstellung und das Verhalten des Schwefelmonoxyds berichtet¹. Es wurde gezeigt, daß dieses einfachste Oxyd des Schwefels bei der Umsetzung von Schwefeldampf mit Schwefeldioxyd unter der Einwirkung elektrischer Entladungen oder hoher Temperaturen gebildet wird und präparativ gewonnen werden kann. Es ist weiterhin darstellbar aus den Thionylhalogeniden unter dem Einfluß hoher Temperaturen oder halogenentziehender Agenzien und schließlich auch durch Verbrennen von Schwefel oder geeigneten Schwefelverbindungen. Dieser letztere Weg der Verbrennung von Schwefel ist bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen zur Darstellung des Schwefelmonoxyds für präparative Zwecke besonders geeignet. Es ist weiterhin gefunden worden, daß Schwefelmonoxyd im Augenblick seiner Entstehung monomer ist, wie sich aus dem unmittelbar nach seiner Darstellung ermittelten Molekulargewicht ergab. Als bald tritt Polymerisation zu S_2O_2 und möglicherweise noch höheren Polymeren ein, die als bald einer Disproportionierung zu SO_2 und festen schwefelreicheren Oxyden unterliegen. Im Gaszustand gelingt es nicht, Schwefelmonoxyd bei höheren Partialdrücken als 1 Torr darzustellen, da die Polymerisation und anschließender Zerfall dann außerordentlich rasch

¹ P. W. Schenk und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 150 (1933); **214**, 33 (1933); **215**, 113 (1933); **220**, 268 (1934); **222**, 177 (1935); **229**, 305 (1936); **233**, 385 (1937); **248**, 297 (1941); Z. physik. Chem., Abt. B **51**, 113 (1942); **52**, 295 (1942); siehe auch Sammelreferat in Chemiker-Ztg. **67**, 251, 273 (1943).

verlaufen. Durch Einleiten des Oxyds in geeignete Lösungsmittel, wie CCl_4 , erhält man Lösungen von gelber Farbe, die schwefelreiche Oxyde — von uns „Polyschwefeloxyde“ genannt — enthalten.

Nachdem somit das physikalische und chemische Verhalten dieses Oxyds, das durch sein charakteristisches Absorptionsspektrum leicht auch in großer Verdünnung nachgewiesen werden kann, bekannt geworden ist, interessierte vor allem auch sein Verhalten gegenüber anderen Stoffen. Hier lagen bisher nur einige wenige Beobachtungen vor. So reagiert es mit Wasser unter Bildung von H_2S und SO_2 entsprechend der Gleichung



daneben wird in alkalischer Lösung auch noch Thiosulfat gebildet. Mit den freien Halogenen Cl_2 und Br_2 reagiert es unter Bildung der Thionylhalogenide SOCl_2 und SOBr_2 . In Nitrosylschwefelsäure eingeleitet, soll es reduzierend wirken und den Stickstoff unter Umständen zum NH_3 reduzieren können. Mit manchen Metallen reagiert es unter Sulfidbildung. Bei der Einwirkung auf manche org. Lösungsmittel tritt lebhafte Reaktion ein. Es entsteht H_2S und Schwefel scheidet sich ab. Seine erhebliche Reaktionsfähigkeit mit org. Verbindungen läßt sich auch daran erkennen, daß das Hahnfett an den Stellen, an denen es mit dem SO in Berührung kommt, unter Bildung dunkelgefärbter, meist unangenehm riechender Verbindungen angegriffen wird.

Aus diesen Gründen erschien es uns nunmehr vordringlich zu sein, das Verhalten des Schwefelmonoxyds gegenüber einer Reihe organischer Substanzen einer ersten orientierenden Untersuchung zu unterziehen. Wir gingen dabei von dem Gedanken aus, möglichst viele und verschiedenartige Substanzen zur Reaktion zu bringen und begnügten uns in den meisten Fällen zunächst mit der Feststellung des Eintrittes einer Reaktion und gegebenenfalls der Identifizierung des Hauptreaktionsproduktes. Diese Begrenzung war durch eine Reihe von experimentellen Schwierigkeiten geboten, auf die weiter unten noch näher eingegangen werden wird.

Als Ergebnis dieser Untersuchung kann gleich vorweggenommen werden, daß SO erstaunlicherweise im allgemeinen sowohl aliphatischen, als auch aromatischen Verbindungen gegenüber sulfurierend wirkt, indem die entsprechenden Sulfonsäuren gebildet werden. Einzelheiten über den Reaktionsmechanismus können bisher nicht mitgeteilt werden, da es nicht mit Sicherheit gelungen ist, Zwischenprodukte zu fassen. Es ist aber wohl anzunehmen, daß die gefundenen Sulfonsäuren nicht die Primärprodukte der Reaktion mit SO sind. Vermutlich entstehen wohl zunächst Sulfone, die dann über Sulfinsäuren zu den gefundenen Endprodukten oxydiert werden. Da weiterhin gefunden wurde, daß SO vor allem auch oxydierend wirkt — Alkohole werden zu Aldehyden oxydiert —, wird die gemachte Annahme wahrscheinlich.

Experimenteller Teil.

Das für die Versuche benötigte SO wurde durch Verbrennen von Schwefel im Sauerstoffstrom bei Drucken von etwa 10 Torr dargestellt. Die verwendete Apparatur entspricht im Prinzip der schon früher beschriebenen². Sie wies lediglich einige kleinere Verbesserungen auf, so war das Verbrennungsgefäß aus Quarzglas angefertigt worden und in den Gasstrom des Schwefelmonoxyds war eine Staukapillare eingeschaltet. Das brachte zwar eine Verminderung der SO-Konzentration mit sich, erwies sich aber als zweckmäßig, um definiertere Strömungsbedingungen zu schaffen. Die Apparatur ist in Abb. 1 wiedergegeben. Der einer Stahlflasche entnommene Sauerstoff durchströmt eine Spiralwaschflasche mit konz. H_2SO_4 und perlt für gewöhnlich durch ein mit konz. H_2SO_4 gefülltes *Bodenstein*-Gasometer von etwa 1,5 l Fassungsraum ins Freie. Der Apparat wird er über einen Strömungsmesser A , einen Hahn H_1 und ein Metallfeinreguliertventil V zugeführt. Der

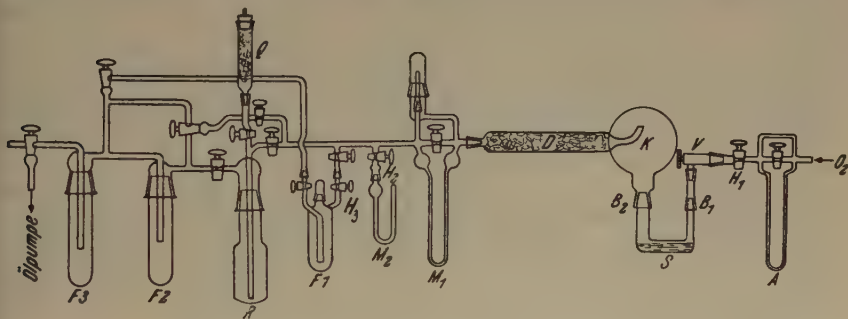


Abb. 1. Apparatur zur Untersuchung der Reaktion von SO mit flüssigen Reagenzien.

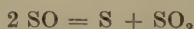
Teil S ist aus Quarzglas und über einen Glasschliff B_1 mit dem Metallventil verbunden. Die beiden Schliffe B_1 , B_2 stehen nicht ganz senkrecht auf dem Quarzrohr, um zu erreichen, daß die Hauptmenge des während des Versuches geschmolzenen Schwefels an der Einstromsstelle des O_2 liegt. Eine Staubbefangkugel K und ein Glaswollefilter D halten den mitgerissenen Schwefelstaub zurück. Über die schon genannte Staukapillare mit Differentialmanometer M_1 , das mit konz. Schwefelsäure gefüllt ist, strömt das Gas nach dem Reaktionsgefäß R . Ein Hg-Manometer M_2 erlaubt den Druck zu kontrollieren. Zwar wird Hg von SO angegriffen und die Oberfläche verschmiert nach einiger Zeit. Da es sich aber nicht um genaue Messungen handelt, genügt die Einrichtung und von Zeit zu Zeit kann das Manometer am Schliff abgenommen und gereinigt werden. Der Glashahn H_2 verhindert den unnötigen Zutritt des SO. Lediglich während der Ablesung wird er geöffnet. Eine Wägefalle F_1 dient der Konzentrationsbestimmung bereits früher beschrieben³. Um sie leichter reinigen zu können, war sie mit einem Schliff versehen. Im Reaktionsgefäß befindet sich die zu prüfende Substanz in flüssiger Form. Da fast alle Substanzen bei dem niedrigen Drucke rasch verdampfen, war eine genügende weite Falle F_2 dahinter geschaltet, die be-

² P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 268 (1934); **248**, 305 (1941).

³ P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 150 (1933).

trächtliche Mengen des verdampfenden Stoffes aufnehmen konnte. Über eine weitere Falle F_3 war die Apparatur mit der Pumpe (Rot. Ölpumpe) verbunden. Die verschiedenen Umwegleitungen, deren Zweck aus der Apparaturskizze hervorgeht, erlaubten, einzelne Fallen zu überbrücken. In das Reaktionsgefäß konnte nach Beendigung eines jeden Versuches durch ein Rohr mit Silikagel Q Luft eingelassen werden.

Der Gang eines Versuches war so, daß zunächst der zu untersuchende Stoff in das Reaktionsgefäß eingefüllt und dann erforderlichenfalls gekühlt wurde. Dann wurde die ganze Apparatur evakuiert und bei zunächst überbrückten Fallen R , F_1 und F_2 die Falle F_3 mit fl. Luft gekühlt. Die Wägefalle wurde nach dem Evakuieren bei geschlossenen Hähnen abgenommen und nach dem Entfetten der Kegelschliffe gewogen. Sie war dann wieder angeschlossen worden. Nunmehr wurde der Sauerstoffstrom einreguliert und das Quarzgefäß rasch erhitzt. (Rasches Erhitzen mit kräftiger Flamme ist nötig, um sofort an den Wänden den Schwefel zum Aufschmelzen zu bringen; würde man langsam erwärmen, so bringt der sich ausdehnende Schwefel das Quarzgefäß zum Springen.) Wenn der Schwefel zähflüssig ist, wird mit einer Gebläseflamme bei der Einstromungsstelle des O_2 gezündet. Man stellt nun den Druck auf zirka 10 mm ein. Jetzt wird mit Hilfe der Wägefalle eine Konzentrationsbestimmung vorgenommen, indem man diese mit fl. Luft kühlt und dann erst die Hähne nach der Pumpe zu und zuletzt den Hahn H_3 öffnet. Nach einigen Min. hat sich genügend orangerotes SO gesammelt und die Hähne können geschlossen werden. Nun wird die Falle abgenommen und erwärmen gelassen. Schließlich wird durch Erwärmen das entstandene Polyschwefeloxyd noch zersetzt. Nach dem Temperieren wird gewogen. Man pumpt nun das entstandene SO_2 ab und wägt nochmals. Der Gehalt an SO errechnet sich wie folgt: Durch Zersetzen des SO nach



entstehen aus 96 mg SO 32 mg S. Der dreifache Wert des ausgewogenen Schwefels ist mithin die Menge des ursprünglich vorhandenen SO.

Wenn die Konzentration ermittelt ist, wird das Gas in das Reaktionsgefäß strömen gelassen. Die speziellen Ergebnisse und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte sind im folgenden näher beschrieben.

Es sei noch erwähnt, daß sich als bestes Schmiermittel für die Hähne und Schliffe im vorliegenden Falle „Siliconfett“ (General Electric) erwiesen hat. Zwar backen die Hähne leicht fest, es wird aber von SO relativ wenig angegriffen.

Für die Auswahl der im folgenden in ihrem Verhalten gegen SO geprüften Stoffe waren in erster Linie experimentelle Gesichtspunkte maßgebend, da die Substanzen möglichst niedrige Schmelzpunkte und Dampfdrucke aufweisen mußten. Ist das nicht der Fall, führt die rasche Verdampfung und damit verbundene Abkühlung bis zur Erstarrung, worauf der Versuch natürlich abgebrochen werden muß. Außerdem dürfen die Stoffe nicht mit SO_2 reagieren, da dies stets in großem Überschuß zugegen ist. Diese Bedingungen schränken die Zahl der zur Untersuchung geeigneten Stoffe natürlich stark ein, solange es nicht möglich ist, SO mit einem indifferenten Gase gemischt, bei Atmosphärendruck in einfacher Weise darzustellen. Die hierfür zur Verfügung stehenden Methoden erscheinen jedenfalls bisher noch zu umständlich, so daß ihre Anwendung im vorliegenden Falle nicht in Betracht gezogen werden konnte.

Versuchsergebnisse.

Die einzelnen Versuche wurden so durchgeführt, daß jeweils 30 ml der zu untersuchenden Substanz in *R* eingefüllt und auf die Versuchstemp. gekühlt wurden. Dann wurde der Druck mit Hilfe von M_2 einreguliert (meist 9 bis 11 Torr) und nach einer Konzentrationsbestimmung das Einleiten begonnen. Das Gas enthielt zirka 10 bis 20% SO, bezogen auf den kondensierbaren Anteil. Insgesamt durchströmten in der Versuchszeit zirka 2 bis 3 g SO das Reaktionsgefäß. Versuchszeit meist 1 Std.

Die verwendeten Substanzen waren entweder reinste *Mercksche* oder *Kahlbaumsche* Präparate oder sie wurden nach üblichen Methoden einer gründlichen Reinigung unterzogen, wenn ihre Reinheit nicht gewährleistet war. In jedem Falle überzeugten wir uns von der einwandfreien Beschaffenheit der Präparate.

1. Toluol.

Vers.-Temp. — 50 bis 53°. Anfangs Gelbfärbung (Bildung einer Lösung von „Polyschwefeloxyden“), Trübung und Abscheidung gelber Flocken von Polyschwefeloxyden. Aus der Lösung konnten wasserlösliche Kristalle isoliert werden, die sich als p-Toluolsulfosäure erwiesen. Schmp. 92 bis 93°.

Ber. S 18,63. Gef. S 18,97.

Titration mit n/10 NaOH: Einwaage 0,0265 g. Verbrauch 1,52 ml NaOH, ber. 1,54 ml. Mischschmp. mit Azobenzol und Benzil nach *Kofler* bestätigten den Befund. Offenbar ist die p-Toluolsulfosäure noch mit etwas p-Toluolsulfinsäure verunreinigt.

2. m-Xylol.

Vers.-Temp. — 45°. Gelbfärbung, die in braunrot überging. Im Einleitungsrohr brauner Beschlag. Absorption des SO nicht quantitativ. Nach Abdunsten des Xylols hinterblieb ein gelbes schwefelhaltiges Öl, das mit Wasser geschüttelt, diesem saure Reaktion verlieh, die jedoch nicht auf H_2SO_3 oder H_2SO_4 zurückzuführen war. Identifizierung gelang wegen zu kleiner Mengen vorerst nicht. Man darf jedoch als sicher annehmen, daß es sich um m-Xylolsulfosäure handelte.

3. Mesitylen.

Versuchsbedingungen und Verhalten wie m-Xylol. Rückstand ähnlich dem des m-Xylols. Erteilte ebenfalls Wasser stark saure Reaktion, die nicht durch H_2SO_3 oder H_2SO_4 verursacht war. Identifikation aus denselben Gründen wie beim m-Xylol vorerst nicht möglich. Offenbar wurde auch hier eine Sulfosäure gebildet.

4. Nitrobenzol.

Vers.-Temp. 6°. SO wurde nur wenig absorbiert, wobei das Nitrobenzol sich langsam dunkel färbte. Nach dem Ausschütteln mit Wasser aus diesem sehr geringe Menge Rückstand, der deshalb nicht identifiziert werden konnte. Er war schwefelhaltig und erteilte dem Wasser stark saure Reaktion. Sulfat oder Sulfitionen waren abwesend. Offenbar wurde also auch hier eine Sulfosäure gebildet.

5. *Anilin.*

Wegen Bildung eines Additionsproduktes⁴ an SO₂ mußte der Versuch vorzeitig abgebrochen werden.

6. *Anisol.*

Vers.-Temp. — 35°. SO löst sich in Anisol unter Bildung einer Lösung von Polyschwefeloxyden auf, wie an anderer Stelle noch näher beschrieben werden wird. Es verhält sich wie CCl₄ und wenn man die Lösungen mit Wasser schüttelt, ist in diesem mit Bleiacetat H₂S nachweisbar, das nach der Gleichung



gebildet wird, wie schon früher von uns gezeigt werden konnte. Anisol ist also ein gutes Lösungsmittel für SO vorausgesetzt, daß es rein und frei von Phenol ist, mit dem Reaktion eintritt.

7. *Benzonitril.*

Vers.-Temp. — 10°. SO wurde vollständig absorbiert, wobei sich das Benzonitril rotbraun färbte. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Benzonitrils konnte aus dem hinterbliebenen dunkelbraunen Rückstand durch Waschen mit Äther und Lösen in Wasser schließlich *Dibenzamid* vom Schmp. 147 bis 148° in feinen weißen Kristallnadeln isoliert und identifiziert werden. Über die Bildung dieses Stoffes aus Benzonitril durch die Einwirkung von SO können vorläufig keine Annahmen gemacht werden, da weitere Reaktionsprodukte, die den nötigen Wasserstoff für die Bildung dieses Körpers lieferten, bisher nicht isoliert werden konnten.

8. *Benzylalkohol.*

Vers.-Temp. — 15°. Äußerlich war keine Veränderung zu bemerken. Nach Ende des Versuches wurde der Benzylalkohol im Vak. bei 84 bis 85° abdestilliert. Als etwa 90% übergegangen waren, schäumte der Rest plötzlich auf und erstarrte zu einer farblosen zähen Masse, die sich in Benzol und Chloroform zu einer blauviolett fluoreszierenden Flüssigkeit löste, aber in Alkohol, Äther, Petroläther, Aceton und Ligroin unlöslich war. Sie war schwefelhaltig, zeigte jedoch keinen definierten Schmp. Es gelang bisher nicht, eine einheitliche Substanz aus dieser Masse zu isolieren. Im abdestillierten Benzylalkohol konnte außerdem einwandfrei Benzaldehyd nachgewiesen werden, wobei in einem Parallelversuch sichergestellt wurde, daß der verwendete Benzylalkohol frei von Benzaldehyd war.

9. *Acetophenon.*

Vers.-Temp. 2°. Bei Beginn des Einleitens des SO trat Gelbfärbung auf, die bald in Dunkelbraun überging. Aus der nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetophenons hinterbleibenden sehr hygroskopischen Kristallmasse konnten nach Waschen mit Äther und Lösen in Wasser gelbgrüne hygroskopische Kristalle gewonnen werden, die sich in Wasser und konz. H₂SO₄ leicht mit gelbgrüner Farbe lösten. Sie konnten als Acetophenonsulfonsäure identifiziert werden.

⁴ H. Schiff, Liebigs Ann. Chem. 140, 126 (1866); Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 749 (1891).

10. Benzaldehyd.

Vers.-Temp. — 18°. Gegen Versuchsende Gelbfärbung. Aus dem nach dem Abdestillieren des Benzaldehyds hinterbleibenden Rückstand konnte Benzoessäure isoliert werden. Außerdem wurde elementarer Schwefel gefunden. Der verwendete Benzaldehyd war kurz vor dem Versuch nach Waschen mit Soda und Trocknen mit CaCl_2 frisch destilliert worden.

11. Benzoessäureäthylester.

Vers.-Temp. — 30°. Nach 10 Min. tritt ein weißer Niederschlag auf, der aber bald wieder verschwindet. Das nach Versuchsende und Abdampfen des überschüssigen Ausgangsmateriales im Vak. hinterbliebene braune Öl reagiert nach Schütteln mit Wasser sauer. Es lassen sich Benzoessäureäthylester-m-sulfonsäure als Ammonsalz und wegen deren leichter Zersetzlichkeit bei schwachem Erwärmen Benzoessäure und H_2SO_4 nachweisen.

12. Chinolin.

Es schied sich ein dicker Brei von Chinolinsulfat ab, obwohl nach den bisherigen Angaben⁵ trockenes Chinolin mit trockenem SO_2 nicht reagieren soll. Der Versuch mußte daher abgebrochen werden.

13. Cyclohexanon.

Vers.-Temp. — 20°. Außer bei einigen Tröpfchen im Einleitungsrohr, die sich bald braun färbten, trat keine Veränderung auf. Aus dem Rückstand nach dem Abdestillieren des Überschusses an Ausgangsmaterial Cyclohexanonsulfonsäure als Ammonsalz isoliert.

Ber. N 7,18, S 16,44. Gef. N 7,32, S 16,62.

Während der Aufarbeitung wurde beim Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbad der Geruch von Capronsäure wahrgenommen, ohne daß jedoch deren Nachweis gelungen wäre.

14. Diphenyläther.

Vers.-Temp. 27°. Gegen Versuchsende Orangefärbung, obwohl ein Teil des SO unverändert die Lösung passiert. Aus dem Rückstand nach dem Abdampfen des Überschusses konnte Diphenylätherdisulfonsäure isoliert werden.

Titration: 0,1618 g Substanz verbrauchten 8,40 ml n/10 NaOH, was der mit 3 H_2O kristallisierenden Diphenylätherdisulfonsäure entspricht.

15. Methanol.

Vers.-Temp. — 60°. Äußerlich war außer einem bräunlichgrünen Beschlag im Einleitungsrohr keine Veränderung zu erkennen. Im Reaktionsprodukt konnte dadurch, daß man es im Vak. verdampfte und die Dämpfe mit Bleiacetatlösung wusch, bevor sie in Wasser geleitet wurden, mit Morphinschwefelsäure Formaldehyd nachgewiesen werden (Blindprobe negativ). Nach dem Abdampfen des Methanols hinterblieb noch ein stark saurer Rückstand, der jedoch kein freies $\text{SO}_4^{=}$ enthielt. Es ist also auch hier offenbar noch eine Sulfosäure entstanden, die bislang nicht identifiziert werden konnte.

⁵ A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 80 (1909).

16. Benzylcyanid.

Vers.-Temp. — 18°. Anfangs tritt schwache Gelbfärbung auf und bald gehen merkliche Mengen SO ohne Reaktion durch die Flüssigkeit. Aus dem etwa 0,5 g betragenden halbfesten Rückstand nach dem Abdestillieren konnte Schwefel, Phenylelessigsäure und Phenylelessigsäurebenzylamid isoliert werden. Daneben konnte noch eine stark saure syrupartige Masse erhalten werden, deren Schwefelgehalt darauf schließen läßt, daß es sich wahrscheinlich um Sulfophenylelessigsäure handelt.

17. Tetralin.

Vers.-Temp. — 30°. Dunkelfärbung beim Einleiten. Wäßr. Extrakt reagierte sauer und enthielt freies $\text{SO}_4^{=}$. Außerdem konnte noch ein brauner amorpher S-haltiger Körper gewonnen werden, der wahrscheinlich ein Kondensationsprodukt des Tetralins darstellt.

18. Propionsäure.

Vers.-Temp. — 20°. Äußerlich keine Veränderung. Aus dem Reaktionsprodukt konnte nach Fällen des freien $\text{SO}_4^{=}$ als BaSO_4 das Bariumsalz der Sulfopropionsäure isoliert werden.

19. Benzylchlorid.

Vers.-Temp. — 40°. Nach 1 Std. dunkelbraune Färbung. Nach Abdampfen des Überschusses im Vak. läßt sich durch Schütteln mit Äther und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung aus der wäßr. Phase eine amorphe, gelbe, S-haltige, in den bekannten org. Lösungsmitteln unlösliche Masse gewinnen. Sie konnte nicht identifiziert werden. Außerdem aber konnte noch das Ba-Salz der Benzylalkohol-p-sulfonsäure gewonnen werden, das aus der primär gebildeten Benzylchlorid-p-sulfonsäure durch Verseifung entstanden sein dürfte.

Analyse des Ba-Salzes: BaSO_4 0,0376 g (ber. 0,0382 g). Einwaage 0,0418 g.

20. β -Methylnaphthalin.

Vers.-Temp. 18°. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte lieferte nur wenige Tropfen einer sauer reagierenden Flüssigkeit, die wahrscheinlich Methylnaphthalinsulfonsäuren enthielt, ohne daß es jedoch möglich gewesen wäre, diese genauer zu identifizieren, da die bislang zur Verfügung stehenden Mengen hierfür noch nicht ausreichten.

21. Chloroform.

Vers.-Temp. — 30 bis — 40°. Hierbei trat in manchen Versuchen überhaupt keine Reaktion ein und das eingeleitete SO löste sich genau wie in CCl_4 und Anisol zu einer gelben Lösung von Polyschwefeloxyden. In anderen Fällen trat jedoch sofort Trübung durch Schwefelabscheidung ein. In diesem Falle beobachtete man beim Aufarbeiten der Reaktionsprodukte Geruch nach org. Sulfochloriden und es konnte eine Substanz vom Schmp. 28° isoliert werden, deren Identifizierung bisher noch nicht gelang. Die Ursache des unterschiedlichen Verhaltens des CHCl_3 wurde schließlich in der Trocknungsmethode gefunden. In beiden Fällen war das CHCl_3 nach mehrfachem Schütteln mit konz. H_2SO_4 , Wasser, Ammoniak, nochmals Wasser,

verd. H_2SO_4 und NaHCO_3 -Lösung, mit gegl. Na_2SO_4 getrocknet und destilliert worden. Wurde jedoch nach dem Destillieren nochmals mit P_2O_5 geschüttelt und nach dem Abgießen von letzterem das so nachgetrocknete CHCl_3 verwendet, dann trat lebhafte Reaktion mit SO ein. Wahrscheinlich sind die im gewöhnlichen P_2O_5 enthaltenen niederen P-Oxyde die Ursache für die Einleitung der Reaktion. Es war nicht vorher zur Entfernung derselben im O_2 -Strom umsublimiert worden.

22. Paraffinöl.

Vers.-Temp. 18° . Keine Veränderung zu beobachten.

Eine Bestimmung der Jodzahl vor und nach der Behandlung mit SO lieferte folgende Zahlen: JZ vor der Behandlung mit SO = 0,43; JZ nach der Behandlung mit SO = 0,39. Wir konnten also keine Veränderung unter dem Einfluß von SO beobachten.

Aus den beschriebenen Versuchen ergibt sich bisher im Verhalten des Schwefelmonoxyds gegenüber org. Reagenzien folgendes Bild: In der überwiegenden Zahl der Fälle werden Sulfonsäuren gebildet. Auf welchem Wege dies geschieht, kann man bisher nur vermuten. Daß es sich nicht um die primären Reaktionsprodukte handeln kann, ist ohne weiteres zu ersehen. Da SO aber vor allem oxydierende Eigenschaften besitzt und nicht, wie man früher immer von ihm erwartet hatte, reduzierende, worüber in einer folgenden Abhandlung an anderer Stelle noch eingehend berichtet werden wird, erscheint es nicht verwunderlich, daß die primär gebildeten Reaktionsprodukte zu Sulfonsäuren oxydiert werden. Weitere geplante Untersuchungen werden hoffentlich noch Aufschlüsse über den Mechanismus der Reaktion des SO mit org. Substanzen vermitteln. Das Oxydationsvermögen des SO, über das schon von anderer Seite Andeutungen gemacht worden sind, erkennt man besonders an der Oxydation des Methanols zu Formaldehyd, des Benzylalkohols zum Benzaldehyd und des Benzaldehyds zur Benzoesäure. Eine Sonderstellung nimmt die Reaktion des Benzonitrils zum Dibenzamid ein, der in der Reaktion des Benzyleyanids zum Phenyl-essigsäurebenzylamid ein gewisses Seitenstück findet. Wir halten es für verfrüht, bevor näheres und eingehenderes Versuchsmaterial vorliegt, irgendwelche Mutmaßungen über diese eigenartige Reaktion zu äußern.

Zusammenfassung.

Es wird über eine Apparatur zur Untersuchung der chemischen Reaktionen des Schwefelmonoxyds mit flüssigen Reaktionspartnern berichtet.

Es werden mit Hilfe dieser Apparatur die Reaktionen des SO mit einer größeren Zahl org. Substanzen untersucht.

Es wird im einzelnen berichtet, daß SO mit der überwiegenden Anzahl der untersuchten org. Substanzen, sowohl cyclischen als auch anderen,

unter Bildung von Sulfonsäuren reagiert. Außerdem konnte auch das Oxydationsvermögen des SO an Hand der Oxydation des Methanols zum Formaldehyd und des Benzylalkohols zum Benzaldehyd und zur Benzoessäure konstatiert werden.

Eine weitere eigenartige Reaktion ist die Bildung von Dibenzamid aus Benzonitril.

Weiterhin wurde im Anisol ein indifferentes Lösungsmittel für Schwefelmonoxyd aufgefunden.

Experimenteller Beitrag zur „Brommethylierung“ aromatischer Verbindungen.

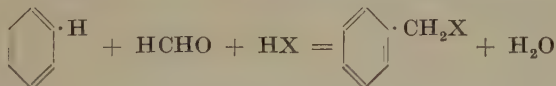
Von

G. Kubiczek und L. Neugebauer.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. April 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1950.)

Unter „Brommethylierung“ wird die Substitution eines kerngebundenen Wasserstoffatoms aromatischer Verbindungen durch die Gruppierung $-\text{CH}_2\text{Br}$ verstanden. Wird die Chlormethylgruppe ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) eingeführt, so spricht man in analoger Weise von „Chlormethylierung“. Diese Reaktionen sind seit langem¹ bekannt und werden ganz prinzipiell durch Umsatz von Formaldehyd bzw. formaldehydabsplattendenden Substanzen mit aromatischen Verbindungen unter Einwirkung von entsprechendem Halogenwasserstoff durchgeführt:



Während die Chlormethylierung bei sehr zahlreichen aromatischen Verbindungen angewendet wurde², ist über die entsprechende Brommethylierung nur ein geringes experimentelles Material vorhanden, obwohl wegen der allgemein größeren Reaktionsfähigkeit des Bromatoms in den gebildeten Brommethylderivaten in vielen Fällen der Brommethylierung der Vorzug gegeben werden müßte. Diese Methode dürfte in der Hauptsache deswegen weniger zur Anwendung gelangt sein, weil in den uns bekannten Fällen stets entweder gasförmiger Bromwasserstoff³⁻⁶ oder Bromdimethyläther⁷ bzw. s-Dibromdimethyläther⁸

¹ G. Grassi und C. Maselli, Gazz. chim. Ital. **28**, 477 (1898).

² R. C. Fuson und C. H. McKeever, in R. Adams' Organic Reactions **1**, 63 (1942).

³ D. R. P. 113723, 114194; Chem. Zbl. **1900 II**, 795, 928.

⁴ G. Darzens und A. Lévy, C. R. Acad. Sci. Paris **202**, 73 (1936).

⁵ G. Darzens, C. R. Acad. Sci. Paris **208**, 818 (1939).

⁶ G. Shetty, Helv. chim. Acta **31**, 1229 (1948).

angewendet werden, Verbindungen, deren Herstellung und Handhabung mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist. Das einfachste Verfahren mit befriedigenden Ausbeuten geht auf *Darzens* und *Lévy*⁴ bzw. *Darzens*⁵ zurück, bei dem in eine Mischung der aromatischen Verbindung mit Paraformaldehyd, Eisessig und Zinkchlorid trockenes HBr-Gas bis zur Sättigung eingeleitet und hierauf unter Verschuß längere Zeit auf etwa 60° erhitzt wird. *Darzens* fand im Zuge seiner Arbeiten, daß die Brommethylierung allgemein bessere Ausbeuten liefert als die entsprechende Chlormethylierung.

Diese besseren Ausbeuten und die gesteigerte Reaktionsfreudigkeit des Broms in den gebildeten Brommethylprodukten, durch die diese für weitere Umsetzungen besonders geeignet erscheinen, veranlaßten uns, ein einfacheres und verbessertes Verfahren auszuarbeiten. Wir stellen den zur Reaktion nötigen Bromwasserstoff in der Reaktionsmasse selbst durch die Verwendung von festem Natriumbromid und einer Mischung von konz. Schwefelsäure mit Eisessig her. Hierdurch erreichen wir, daß der Bromwasserstoff auf einfachste Weise und völlig trocken erhalten wird und überdies günstigste Voraussetzungen für die Bildung wichtiger Zwischenprodukte, wie z. B. s-Dibromdimethyläther⁶, Brommethylester⁵ usw., geschaffen werden. Tatsächlich sind unsere Ausbeuten in fast allen Fällen besser und die erhaltenen Rohprodukte so rein, daß sie für die meisten weiteren Umsetzungen ohne Destillation verwendbar sind.

Neben den im experimentellen Teil beschriebenen Brommethylierungen von einfachen Benzolabkömmlingen schien uns die Anwendung unseres Verfahrens auf das Naphthalin von Interesse, da das hierbei entstehende α -Brommethylnaphthalin ein besonders günstiges Ausgangsprodukt für die Darstellung der α -Naphthylelessigsäure bildet. Über die Bereitung dieser Säure finden sich in der Literatur in Hinsicht auf die Ausbeuten und ihren Reinheitsgrad zum Teil divergierende Angaben. Dies gilt vor allem für die Darstellung des Chlormethylnaphthalins und die Verseifung des aus ihm mit KCN erhaltenen α -Naphthacetonitrils. Wir setzten das nach unserem Verfahren erhaltene α -Brommethylnaphthalin nach *Wislicenus*⁹ mit KCN um, erhielten in ausgezeichneter Ausbeute das Nitril, das wir in sehr befriedigender Weise in den Methylester überführten, der sich fast quantitativ zu reiner α -Naphthylelessigsäure verseifen ließ. Wir erhielten auf dem eben beschriebenen Weg die Säure in rund 47% Ausbeute, bezogen auf das ursprünglich eingesetzte Naphthalin.

⁷ *G. Vavon, J. Bolle und J. Calin, Bull. Soc. chim. France* **6**, 1025 (1939).

⁸ *H. Stephen, W. F. Short und G. Gladding, J. chem. Soc. London* **117**, 510 (1920).

⁹ *W. Wislicenus und H. Elvert, Ber. dtsh. chem. Ges.* **49**, 2822 (1916).

Experimenteller Teil.

Benzylbromid. In einer Mischung von 50,0 g Benzol und 50,0 ml Eisessig wurden 27,0 g Paraformaldehyd und 111,0 g trockenes, fein gepulvertes Natriumbromid suspendiert. Unter Rückfluß und kräftigem Rühren wurde die Reaktionsmasse auf 80° erwärmt und im Laufe von 3 Stdn. ein Gemisch von 158,0 g Schwefelsäure ($d = 1,84$) und 80,0 ml Eisessig zufließen gelassen. Nachdem unter Rühren noch weitere 9 Stdn., dann ohne Rühren 8 Stdn. bei 80° belassen worden war, setzten wir dem abgekühlten Reaktionsgemisch reichlich Wasser zu und trennten das gelbe Öl ab. Dem wäßr. Anteil wurden durch Ausschütteln mit Benzol letzte Reste von Benzylbromid entzogen, die Benzollösung mit dem oben erhaltenen gelben Öl vereinigt, in der üblichen Weise mit Wasser, 5% Sodälösung und wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach Verjagen des Benzols der ölige Rückstand bei 11 Torr der Destillation unterworfen. Bei 82° wurden 95,2 g reines Benzylbromid (86,5% Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte Benzol) erhalten.

Zur sicheren Identifizierung wurde ein kleiner Teil des erhaltenen Benzylbromids nach *Wedekind* und *Paschke*¹⁰ mit Dimethylanilin zum Dimethylphenyl-benzylammoniumbromid (Schmp. 106 bis 108°) und dieses mit wäßr. KJ zum entsprechenden Jodid (Schmp. 157,5°) umgesetzt.

1,4-Bis-brommethyl-benzol (p-Xylilenbromid). In eine Mischung von 30,0 g Benzol, 10,0 ml Eisessig, 34,5 g Paraformaldehyd und 128,7 g Natriumbromid, die sich in einem Bad von 85° befand, wurde unter starkem Rühren und Rückflußkühlung ein Gemisch von 183,0 g Schwefelsäure ($d = 1,84$) und 90,0 ml Eisessig im Verlauf von 3 Stdn. eingetropft. Bei dieser Temp. wurden die gleichen Reaktionszeiten wie im vorigen Versuch eingehalten und in der gleichen Weise unter Verwendung von reichlich Benzol aufbereitet. Die Destillation bei 11 Torr ergab bei 79 bis 85° 43,4 g Benzylbromid (65,5%) und bei 126 bis 130° 32,8 g p-Xylilenbromid (32,3%), ein farbloses Öl, das sehr rasch erstarrte. Aus Chloroform Schmp. 145°. Nach *Strzelecka*¹¹ wurde mit KSCN das p-Xylilensulfocyanat vom Schmp. 133 bis 134° in quantitativer Ausbeute erhalten.

p-Methyl-benzylbromid. 59,0 g Toluol wurden mit 21,5 g Paraformaldehyd, 80,0 g Natriumbromid und 30,0 ml Eisessig auf 80° erwärmt. Unter kräftigem Rühren wurde in 4 Stdn. eine Mischung von 130,0 g Schwefelsäure ($d = 1,84$) und 70,0 ml Eisessig zufließen gelassen. Nach weiteren 4 Stdn. (bei gleicher Temp.) war die Reaktion beendet. Die Aufbereitung erfolgte in der üblichen Weise unter Verwendung von Petroläther an Stelle von Benzol. Im Vak. von 11 Torr ging das p-Methylbenzylbromid bei 96 bis 97° als farbloses, nach einiger Zeit erstarrendes Öl über. Ausbeute 103,2 g (87%), Schmp. nach Umlösen aus Alkohol 39°. p-Xylilsulfocyanat¹¹ Schmp. 21°.

p-Brom-benzylbromid. 64,0 g Brombenzol, 24,5 g Paraformaldehyd, 101,0 g Natriumbromid und 20,0 ml Eisessig wurden unter Rühren bei 85 bis 90° im Verlauf von 4 Stdn. mit einer Mischung von 150,0 g Schwefelsäure ($d = 1,84$) und 80,0 ml Eisessig versetzt. Nachdem unter zeitweiligem Rühren bei gleicher Temp. 72 Stdn. gehalten worden war, erfolgte die Aufbereitung unter Zusatz von Äther in der üblichen Weise. Die Destillation bei 11 Torr ergab nach einem Vorlauf von 14,5 g Brombenzol bei 119 bis 122° 35,8 g p-Brom-benzylbromid, das alsbald zu farblosen Nadeln erstarrte.

¹⁰ E. Wedekind und F. Paschke, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1303 (1910).

¹¹ M. Strzelecka, Anz. Akad. Wiss. Krakau **1909**, 731; Chem. Zbl. **1909 II**, 1551.

Ausbeute 35,2%, aus Äthanol umgelöst Schmp. 63°. Die Oxydation mit wäßr. Kaliumpermanganat ergab erwartungsgemäß p-Brombenzoesäure.

α-Brommethyl-naphthalin. 60,0 g Naphthalin wurden mit 15,5 g Paraformaldehyd, 58,9 g Natriumbromid und 20,0 ml Eisessig versetzt und unter lebhaftem Rühren auf 85° erwärmt. Hierzu wurde im Laufe von 3 Stdn. eine Mischung von 84,0 g Schwefelsäure ($d = 1,84$) und 40,0 ml Eisessig zugefügt, weitere 4 Stdn. bei gleicher Temp. mit der Maschine gerührt und nach dem Abkühlen unter Zusatz von Benzol aufbereitet. Die sorgfältige Entfernung der Mineralsäuren ist besonders wichtig, wenn das α -Brommethyl-naphthalin destilliert wird. Wir erhielten bei der Destillation bei 13 Torr nach einem Vorlauf von 4,0 g Naphthalin zwischen 165 bis 170° 84,0 g α -Brommethyl-naphthalin als schwach gelbes Öl, das rasch zu fast farblosen Kristallen erstarrte. Die Ausbeute betrug 81%, bezogen auf das eingesetzte Naphthalin. Aus Alkohol umgelöst Schmp. 53°.

α-Naphthacetonitril. Diese Verbindung stellten wir, wie bereits angegeben, nach Wislicenus⁹ dar. Hierzu verwendeten wir das bei vorigem Versuch destillierte α -Brommethyl-naphthalin und erhielten das α -Naphthacetonitril (Sdp.₁₅: 170 bis 177°) in 80% Ausbeute. Führt man den Umsatz zum Nitril mit nichtdestilliertem α -Brommethyl-naphthalin (aus gleich großem Brommethylierungsansatz) durch, so wird die gleiche Menge an Nitril erhalten.

α-Naphthylelessigsäuremethylester wurde aus obigem Nitril nach Wislicenus⁹ dargestellt. Ausbeute 80%, Sdp.₁₅: 158 bis 160°.

α-Naphthylelessigsäure. 10,0 g α -Naphthylelessigsäuremethylester wurden mit 165,0 g 10%iger wäßr. KOH 48 Stdn. am Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit verd. wäßr. Schwefelsäure angesäuert und die abgeschiedene, farblose α -Naphthylelessigsäure abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 8,4 g (90%), die Substanz schmolz sofort bei 126°, nach einmaligem Umlösen aus Alkohol-Wasser bei 130°.

Präzisions-Gefrierpunktmessungen in HCN als Lösungsmittel.

Von

J. Lange † und J. Bergå¹.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. April 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 27. April 1950.)

I. Zur Aufklärung des Zustandes gelöster starker Elektrolyte in verschiedenen Lösungsmitteln sind außer Leitfähigkeitsmessungen² insbesondere *kryoskopische* Messungen notwendig. Die Anforderungen an die Genauigkeit beider Methoden sind allerdings gerade für den besonders interessanten Fall von HCN mit seiner extrem hohen DK außerordentlich hohe³. Speziell in HCN liegen bisher kryoskopische Messungen nur mit dem *Beckmann*-Thermometer vor⁴. Es wurde daher unter Verwendung eines Widerstandsthermometers eine Anordnung für kryoskopische Messungen erheblich höherer Präzision in HCN entwickelt und an einigen Beispielen erprobt.

II. Die besonderen Anforderungen an Gefrierpunktmessungen in HCN werden am besten durch einen Vergleich mit anderen wichtigen Lösungsmitteln klar, deren Konstanten in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Kryoskopische *Präzisions*messungen wurden bisher nur in Wasser und HCOOH ausgeführt⁵. Zur theoretischen Diskussion ist es nötig, den

¹ Bearbeitung der Dissertation J. Bergå, Universität Wien, 1944.

² In HCN: J. Lange †, J. Bergå und N. Konopik, Mh. Chem. 80, 708 (1949). Auch bezüglich der Formeln sei auf diese Arbeit verwiesen. Zitate dieser Formeln tragen hier ebenfalls arabische Ziffern.

³ Vgl. Anm. 2, S. 710, 716f.

⁴ Folgende Werte der kryoskopischen Konstanten E_0'' wurden gefunden: 2,17 von O. Piloty und H. Steinbock, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3116 (1902); 1,95 von R. Lespieau, C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 140, 855 (1905); 1,79 von G. Jander und G. Scholz, Z. physik. Chem., Abt. A 192, 172f. (1943).

⁵ H₂O: J. Lange, Z. physik. Chem., Abt. A 168, 147 (1934); 177, 193 (1936); 181, 329 (1938). HCOOH: J. Lange, Z. physik. Chem., Abt. A 187, 27 (1940).

Koeffizienten b_π in Gl. (1)² auf 10% genau zu ermitteln, das heißt $\delta b_\pi/b_\pi$ soll $\leq 0,1$ sein.

Wie verschieden die Ansprüche an die Genauigkeit der Messungen in den verschiedenen Lösungsmitteln sind, zeigt folgende Fehlerdiskussion. Gl. (1)² ergibt für den Fehler δf_π :

$$\delta f_\pi = | (a_\pi \cdot \sqrt{c}/2 + b_\pi c) \delta c/c | + | b_\pi c \cdot \delta b_\pi/b_\pi |. \quad (\text{I})$$

c kann man als auf 0,1% sicher annehmen, das heißt: $\delta c/c = 0,001$; wir begrenzen weiterhin c auf Werte $< 0,1$ (Mol/Liter), so daß $\dot{c} = 0,03$ für die Abschätzung eines mittleren Betrages von δf_π als Richtwert gewählt werden kann. In der Theorie von f_π erscheint bekanntlich nur die *Volumkonzentration* $c = \text{Mol/Liter}$; wenn wir im folgenden — wegen der Definition von E_0'' — die *Gewichtskonzentration* $c_g = \text{Mol/1000 g Lsm.}$ verwenden, wird sie stets mit c_g bezeichnet. Für Annäherungsrechnungen kann gelten:

$$\lim_{c_g \rightarrow 0} c_g \simeq c/\varrho_{\text{Lsm.}}$$

Die Werte a_π und b_π sind aus den Gl. (1a)² zu berechnen; man findet *gleiche Größenordnung* der Ausdrücke $a_\pi \sqrt{c}/2$ und $b_\pi c$. Hieraus folgt, daß der erste Term von Gl. (I) — weil $\delta c/c$ nur $1/100$ von $\delta b_\pi/b_\pi$ — gegenüber dem zweiten Term vernachlässigt werden kann, so daß sich (I) vereinfacht zu:

$$\delta f_\pi \simeq b_\pi c \delta b_\pi/b_\pi; \quad (\text{Ia})$$

das heißt es gilt für den Richtwert $c = 0,03$ und für $\delta b_\pi/b_\pi = 0,1$:

$$10^2 (\delta f_\pi)_R \simeq 0,3 b_\pi. \quad (\text{Ib})$$

Insoweit f_π in unseren verdünnten Lösungen stets nur wenig von 1 verschieden ist, gibt (Ib) sehr nahe den *prozentischen* Fehler von f_π und damit auch den der Gefrierpunktserniedrigung ΔT_{exp} , der nicht überschritten werden darf, um b_π auf 10% sicher zu erhalten. In Spalte 9 von Tabelle 1 sind diese Fehlergrenzen tabelliert. Sie entsprechen bei SO_2 und NH_3 noch der Leistung der normalen Kryoskopie mit dem *Beckmann*-Thermometer, fallen aber nach unten scharf ab und erfordern schließlich bei HCN die volle Ausschöpfung aller meßtechnischen Möglichkeiten.

Den zulässigen Fehler in T erhält man aus der Beziehung:

$$f_\pi = \Delta T_{\text{exp}}/\Delta T_{\text{theor}} = \Delta T_{\text{exp}}/c_g \cdot E_0'' \quad (\text{II})$$

zu:

$$\delta f_\pi/f_\pi = |\delta \Delta T_{\text{exp}}/\Delta T_{\text{exp}}| + |\delta c_g/c_g| = |\delta \Delta T_{\text{exp}}/\Delta T_{\text{exp}}| + |\delta c/c|. \quad (\text{IIa})$$

Soll $\delta f_\pi/f_\pi$ die in Tabelle 1 für δf_π festgelegte Grenze nicht übersteigen, so müssen beide Terme von (IIa) einzeln unter ihr bleiben. Das heißt in HCN wird sowohl für ΔT_{exp} als für c bzw. c_g eine relative Genauigkeit von 0,04% verlangt; für $c \simeq 0,03$ (das heißt $c_g \sim 0,041$) oder das zugehörige $\Delta T \simeq 0,041 \cdot 1,81 \cdot 0,98 \simeq 0,073$ bedeutet dies folgende obere Fehlergrenzen:

$$(\delta c_g)_{\text{max}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

und

$$(\delta \Delta T)_{\text{max}} = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ \text{C.}$$

Tabelle 1. Kryoskopische Konstanten E_0'' und Proportionalitätsfaktoren der elektrostatischen Theorie des osmotischen Koeffizienten f_π für einige wasserähnliche Lösungsmittel.

Stoff	T_F	L_F	E_0''	ϵ_F	$\epsilon_F T_F \cdot 10^{-3}$	a_π	$-b_\pi$	$\delta f_\pi \cdot 10^{+2}$	c_F	$\delta \Delta T \cdot 10^{+3}$
SO ₂	197,5	1,76	2,82	(21,5)	4,25	5,06	17,6	5	(1,62)	2
NH ₃	195,5	1,351	0,96	25,0	4,89	4,10	13,3	4	0,73	1
HCOOH	281,6*	3,04	2,38	(61,0)	17,18	0,62	1,07	0,3	1,24*	0,2
H ₂ O	273,2	1,437	1,86	88,0	24,04	0,38	0,55	0,2	1,00	0,1
HCN	259,9	2,009	1,81	194+	50,42	0,12	0,13	0,04	0,735**	0,03

Erläuterungen: T_F Schmelztemperatur in °K; L_F Schmelzenthalpie in kcal/Mol; E_0'' kryoskopische Konstante; ϵ_F Dielektrizitätskonstante bei T_F ; a_π und b_π Konstanten der Formeln $(1a)^2$ für f_π , berechnet mit $r = 3 \text{ \AA}$. $\delta f_\pi \cdot 10^{+2}$ der nach (Ib) berechnete zulässige Maximalfehler in f_π ; $\delta \Delta T \cdot 10^{+3}$ der für $c \simeq 0,03$ (Mol/Liter) ermittelte höchste zulässige Fehler in T , wenn b_π auf 10% sicher sein soll. —

Die Zahlenwerte — geklammerte sind näherungsweise berechnet — stammen aus: *Int. Crit. Tab.*, 1. Aufl. New York, 1933. *Landolt-Börnstein*, Erg.-Bd. IIIc, Berlin, 1936, und *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin, 1943.

Ausnahmen: * Eigene Messung⁵.

** Nach kritischer Durchsicht der zahlreichen, bei anderen Temperaturen vorliegenden Werte für den Tripelpunkt extrapoliert.

+ Für ϵ_F stehen zwei Werte zur Verfügung: 194 [*K. Fredenhagen* und *J. Dahmlos*, *Z. anorg. allg. Chem.* **179**, 77 (1929)] und 226 [*G. Bredig*, *Z. angew. Chem.* **36**, 456 (1923)], die um etwa 15% differieren. Wir benützten stets den Wert von *Fredenhagen*.

Für δc wurden diese Ansprüche voll erfüllt. Was $\delta \Delta T$ betrifft, so war die Reproduzierbarkeit der einzelnen T -Messungen (vgl. Abb. 7) besser als 10^{-4} Grad. Testmessungen an Harnstofflösungen liefern als mittleren Fehler für f_{π} den Betrag 0,06%. Die Anforderung wurde hier also nicht voll, aber doch sehr nahe erfüllt.

III. Die *Meßmethodik* wurde im Anschluß an die früheren Messungen in HCOOH^5 entwickelt. Die nach Tabelle 1 um eine ganze Größenordnung höheren Ansprüche an die ΔT -Messung zwangen aber zu tiefgreifenden Änderungen bei der Anwendung des *Beckmannschen* Meßprinzips des Gefrierenlassens durch Unterkühlung.

Bei kryoskopischen Messungen nach diesem Prinzip herrscht die wahre *Gleichgewichtstemperatur* T^* nur in unmittelbarer Nachbarschaft der Phasengrenzen Kristall/Lösung, während sich in den übrigen Gebieten des Apparates ein annähernd stationäres Temperaturfeld ausbildet, das wesentlich von der Außentemperatur T_0 abhängt, in deren Bereich das Thermometer bzw. seine Zuführungen sich erstrecken. Ist T die mittlere stationäre Temperatur des Thermometers, κ_i die integrale Wärmeleitfähigkeit zwischen Gleichgewichtszone und Thermometer, κ_a diejenige zwischen Thermometer und Außenwelt, so muß (wenn das Thermometer selbst keine Wärmequelle ist) der totale Wärmefluß zum Thermometer Null sein:

$$\kappa_i (T^* - T) + \kappa_a (T_0 - T) = 0, \quad (\text{III})$$

also

$$T - T^* = (T_0 - T) \kappa_a / \kappa_i. \quad (\text{IIIa})$$

Um diese Differenz unter die Fehlergrenze zu drücken, muß man einerseits $(T_0 - T)$ oder — was praktisch gleichbedeutend ist — $(T_0 - T^*)$ und κ_a möglichst klein, andererseits κ_i möglichst groß machen. Hierzu versenkt man das System so tief wie möglich in einen Thermostaten von einer Temperatur nahe T^* ; wählt die metallischen Zuleitungen zum Thermometerkörper möglichst dünn und schlecht wärmeleitend und umgibt das gesamte Meßsystem mit einem Dewarmantel. Dabei muß man aber vor der Messung planmäßig dem System die Kristallisationswärme entziehen können. κ_i kann durch erhöhte Kornfeinheit und Menge der Kristallphase, durch Rühren und durch die Gestaltung des Thermometers vergrößert werden. Da sich aber ein zuerst feinkörniges Kristallinat rasch spontan vergrößert, muß innerhalb von höchstens 10 Min. gemessen werden. Deswegen muß für rasche Einstellung des stationären Temperaturfeldes gesorgt werden, was durch *kleine Wärmekapazitäten* von Gefäß, Thermometer und Rührer begünstigt wird.

Dieser letzte Gesichtspunkt war für die Wahl eines *Platin-Widerstand-Thermometers* (PT) entscheidend, das gegenüber Thermosäulen gleicher Empfindlichkeit viel masseärmer ist. Ein solches PT ist aber stets eine

Wärmequelle: Gl. (III) muß also ein weiteres Glied, das dem Produkt $I^2 W$ (I = Stromstärke, W = Widerstand) proportional ist, erhalten; dieses Störungsglied begrenzt praktisch recht scharf die — sonst zur Steigerung der Empfindlichkeit vorteilhafte — Anwendung höherer Stromstärken. Die Überschreitung der Grenze führt nämlich zu deutlicher Unruhe des Galvanometers, wodurch eine Überlastung spontan angezeigt wird.

κ_i ist bei guten PT sehr groß (äußerst dünne Glasschicht); bestens bewährte sich der 100-Ohm-Typ der Degussa (mit Zuleitungen 30 cm lang; 3 mm Durchmesser). —

Über die Meßschaltung des PT wurde bereits gesondert berichtet⁶. Das PT mit dem Widerstand X bildet einen Zweig einer *Wheatstone*-Brücke, deren andere drei Widerstände R_0 , R_1 , R_2 fest sind; zur Feinabgleichung dient ein Regulierwiderstand N im Nebenschluß zum Festwiderstand R_0 . Abb. 1 zeigt die Schaltung.

Die Gleichgewichtsbedingung lautet allgemein:

$$X (1/N + 1/R_0) = R_1/R_2. \quad (IV)$$

Hier ist $R_1 = R_2$, daher:

$$X = R_0 N / (R_0 + N); \quad (IVa)$$

also gilt für eine Differenz:

$$\frac{X_1 - X_2 = R_0^2 (N_1 - N_2) / (N_1 + R_0) (N_2 + R_0).}{(IVb)}$$

Für kleine Intervalle ist ΔX proportional

$$\Delta T: \quad X_1 - X_2 = a (T_1 - T_2). \quad (V)$$

Dies ergibt mit (IVb) die Formel:

$$\frac{T_1 - T_2 = R_0^2 (N_1 - N_2) / a (N_1 + R_0) (N_2 + R_0),}{(Va)}$$

die zur Berechnung der ΔT -Werte diene. Der Wert a für ein längere Zeit benütztes Thermometer wurde beispielsweise durch Vergleich mit einem amtlich von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (PTR) geeichten *Beckmann*-Thermometer zwischen -13 und -17° zu $a = 0,3992 \Omega/\text{Grad}$ gemessen; andere Thermometer zeigten ähnliche Werte. Bei kleinen Verschiedenheiten von a kann für einzelne unserer Problemstellungen eine Neueichung entbehrt werden (vgl. Anm. zur Tabelle 4).

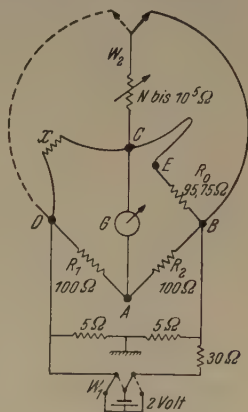


Abb. 1. Meßschaltung der *Wheatstone*-Brücke für das Widerstandsthermometer.

Erläuterungen: X Thermometer; R_1 , R_2 , R_0 feste Widerstände, die zusammen mit den Klemmen A , B , C , D , E in einem Thermostaten untergebracht sind; N 10000 Ω -Kurbelrheostat mit 6 Dekaden; G *Zernike*-Galvanometer, Type Zb; W_1 , W_2 Wechselschalter. Für die Messungen mit HCN liegt N parallel zu R_0 ; um auch mit höherschmelzenden Lösungsmitteln, z. B. mit H_2O , ohne Ausbau von Widerständen arbeiten zu können, ist der Wechselschalter W_2 vorgesehen, der hierfür in die linke Stellung (N parallel X) zu bringen wäre.

⁶ H. Diesselhorst und J. Lange, Z. techn. Physik 24, 163 (1943).

Für die Wahl der Widerstandsbeträge von R_0 und N ist maßgebend, daß stets $X < R_0$ ist und daß N um so mehr wächst, je mehr sich X dem Wert R_0 nähert. Der Widerstand von PT erreicht am Schmelzpunkt T_F seinen Höchstwert X_F ; hierfür wird:

$$N_F = R_0 X_F / (R_0 - X_F). \quad (\text{VI})$$

Er wurde mit 10000Ω so hoch wie möglich gewählt, weil alle Fehler (Übergangswiderstände, parasitäre EMK usw.) mit der Größe von N

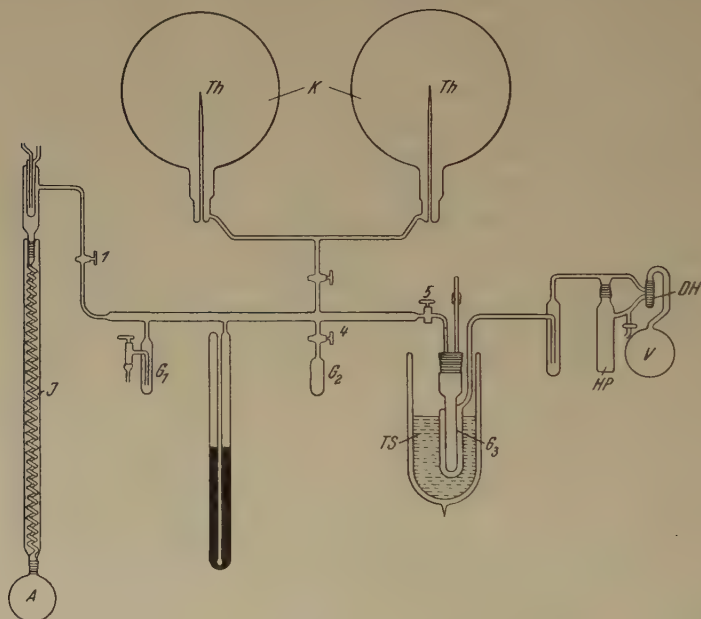


Abb. 2. Überblick über die Meßanordnung.

Erläuterungen: A Destillationsblase; J Jantzen-Kolonne; K Vorratskolben je 10 Liter; Th Thermoelemente; G_1 , G_2 Ausfriergefäße; G_3 Meßgefäß; HP Hochvakuumpumpe; V Vorvakuum; DH Dreiweghahn; TS Thermostat.

abnehmen. Bei $-13,32^\circ \text{C}$, dem Tripelpunkt von HCN , zeigte das PT den Widerstand $X_F = 94,80 \Omega$; gemäß (VI) wurde R_0 zu $95,75 \Omega$ gewählt. Die Konstanz von R_0 , R_1 und R_2 muß auf Schwankungen $< 1,6 \cdot 10^{-6} \Omega$ gewahrt sein. Die Widerstände wurden daher nach den Vorschriften der PTR⁷ mit aller Sorgfalt hergestellt und gealtert; zusammen mit den Klemmen A bis E wurden sie innerhalb eines Metallkastens in einem auf $20 \pm 0,01^\circ \text{C}$ konstanten Thermostaten untergebracht.

Die Kupferzuleitungen zum Thermometer sind Temperaturschwankungen ausgesetzt und bedürfen daher einer durch die gleichen Temperatur-

⁷ H. Steinwehr, Handbuch der Physik, Bd. XVI, S. 426ff. Berlin. 1927.

felder geführten Ausgleichsleitung in dem Zweig von R_0 (Abb. 1, zwischen C und E), die bis unmittelbar an den Thermometerkopf herangeführt werden muß (L , Abb. 5). Die Lötstellen der Kupferdrähte und der Platindrähte des Thermometers liegen so nahe wie möglich beisammen (vgl. S. 933).

IV. Die *Reinigung und Reinheitskontrolle von HCN* mußte weiter getrieben werden als für die Leitfähigkeitsmessungen (l. c.² besonders S. 718f.), weil bei Gefrierpunktmessungen auch nichtleitende Verunreinigungen, besonders gelöste Luft, sehr stören. Daher mußte HCN in der gleichen geschlossenen Apparatur (Abb. 2), die das eigentliche Meßgefäß enthielt, gereinigt, *als Gas* aufbewahrt und durch Kondensation eingefüllt werden.

Hierzu wurden 1 bis 2 Liter des aus „Cyklon“ (vgl. Anm. 2, l. c.) abdestillierten Rohproduktes, das hauptsächlich noch Wasser und Luft enthält, in die Blase A gefüllt. Durch die *Jantzen-Kolonne* J (6-m-Spiralrohr) und den mit Leitungswasser von höchstens 12° C gekühlten Kolonnenkopf wird ein starker Vorlauf über G_1 abgepumpt (Ölpumpe), wobei der Blaseninhalt erstarrt. Nach Auftauen wird dieses Verfahren mehrfach wiederholt, dann Hahn 1 geschlossen. Bei Zimmertemperatur findet in diesem geschlossenen System eine dauernde langsame Rücklaufdestillation statt; durch 1 kann jederzeit HCN-Dampf in den Apparat entnommen werden. Im Kolonnenkopf waren Elektroden zur Leitfähigkeitsmessung des flüssigen Kondensates eingebaut; man erhielt leicht Werte unter $10^{-8} [\Omega \cdot \text{cm}]^{-1}$. Der Druck im Kopf ist durch die Kühlwassertemperatur bestimmt; nachträgliche Gasentbindung war nicht zu beobachten, ebenso niemals eine Explosion. Nach längerer Zeit scheiden sich in der Blase farblose Kristalle ab, deren Menge konstant bleibt, wahrscheinlich ein mit Resten von gelöstem O_2 gebildetes Oxydationsprodukt von HCN (Destillate zeigen dies nicht, außer nach erneuter Luftaufnahme). Reiner, das heißt völlig *luftfreier* HCN-Dampf ist gegen Apiezonfett und Quecksilber ganz indifferent. —

HCN-Dampf wird über Hahn 1 in die Apparatur und durch langsame Kondensation in das passend gekühlte Gefäß G_2 gebracht; dabei werden die Temperatur von G_2 und die Hähne 1 und 4 so eingestellt, daß höchstens 5% des Kolonnenrücklaufs nach G_2 übergehen.

Auch die besten so erhaltenen Kondensate enthalten, wie die genaue thermische Analyse beweist, noch kleine Mengen Fremdstoffe, die aber durch scharfes Abpumpen entferntbar sind (wahrscheinlich N_2 -Reste der ursprünglich gelösten Luft). Nach diesem Abpumpen ging das HCN-Gas in die Kolben K , wo es unter 450 Torr bereitstand.

Bei der erwähnten *thermischen Analyse* wurde das doppelwandige Meßgefäß G_3 bis zur ersten Kristallbildung und Gleichgewichtseinstellung thermisch isoliert, dann wurde eine definierte Wärmeleitung zu dem um etwa 2° kälteren Thermostaten TS hergestellt (siehe unten). Gerührt wurde nur bis zur ersten Kristallbildung. Abb. 3, Kurve a , gilt für ein reines Präparat; T_F bleibt hier 20 Min. lang, das heißt *bis 40% Kristallisation* innerhalb von 0,001° konstant, was das wesentliche Reinheits-

kriterium darstellt. Dann bilden sich zusammenhängende Brücken fester Substanz, nach 60 Min. ist alles erstarrt. Kurve *b* gilt für 0,005 n-KJ-

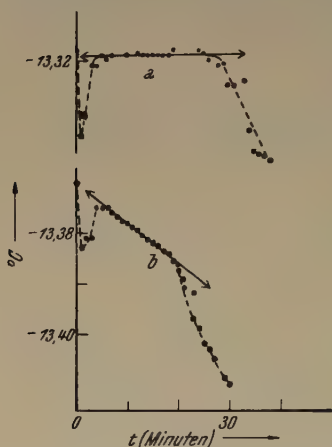


Abb. 3. Erstarrungskurven reiner Blausäure (a) und einer 0,005 n-KJ-Lösung (b).

Lösung unter sonst gleichen Bedingungen. Hier ist x_2 (da KJ völlig dissoziiert!) $\simeq 4 \cdot 10^{-4}$. Hieraus ist die Empfindlichkeit der kryoskopischen Reinheitskontrolle leicht abzuschätzen: Noch $1/20$ des Temperaturabfalles von Kurve *b* wäre feststellbar, daher kann die Molenbruchsumme der Verunreinigungen in Präparat *a* höchstens $x = 2 \cdot 10^{-5}$ sein. —

Von den wichtigsten *physikalischen Eigenschaften* dieses höchst gereinigten HCN wurde zunächst die Temperatur des *Tripelpunktes* bestimmt zu: $-13,317 \pm 0,002^\circ \text{C}$.

Außerdem wurden die *Dampf-* und *Sublimationsdrucke* zwischen -26 und 0°C sorgfältig gemessen; sie sind in Tabelle 2 und Abb. 4 wiedergegeben, zusammen mit den von *Giauque* und *Rührwein*⁸ an flüssigem HCN erhaltenen Werten, mit denen unsere Messungen gut stimmen. Als *Tripelpunkt* erhielten wir 139,7 Torr (gegen 140,4 der amerikanischen

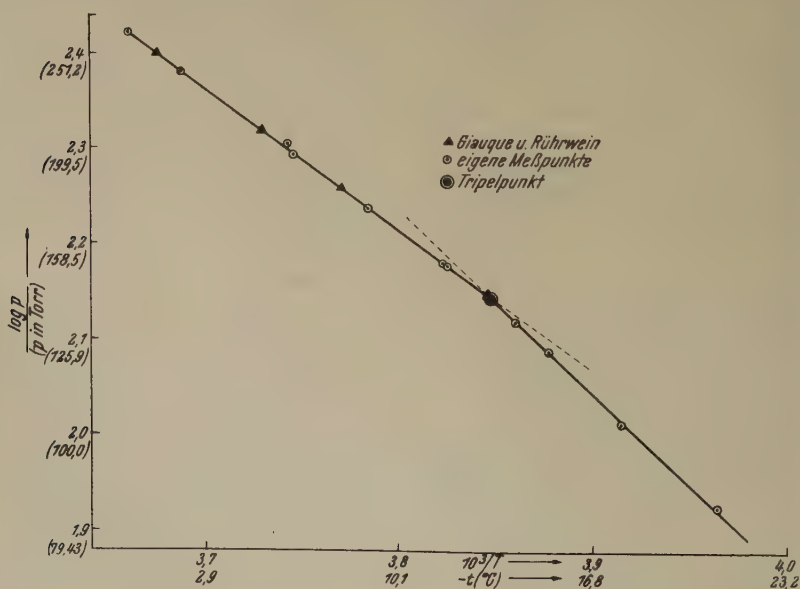


Abb. 4. Sättigungsdrucke flüssiger und fester Blausäure nahe dem Tripelpunkt, $\log p$ gegen $1/T$; p in Torr.

Autoren). Aus den Neigungen beider Kurven ermittelt man für die *Verdampfungswärme* am Tripelpunkt: 6,74 kcal/Mol, für die *Sublimationswärme* am Tripelpunkt: 8,73 kcal/Mol; hieraus folgt für die *Schmelzwärme*: 1,99 kcal/Mol. Kalorimetrisch wurde gemessen⁸: 2,01 kcal/Mol.

Für die molare Gefrierpunktsdepression E_0'' folgt aus unserer Schmelzwärme der Wert 1,82, aus der kalorimetrisch ermittelten: 1,81.

V. Die *Herstellung der Meßlösungen* im Gefäß G_3 (Abb. 2 und 5) begann mit der Kondensation von etwa 13 ml HCN beim Tripelpunkt in G_3 . Die genaue Menge wurde durch Messung von p und T in den Kolben K vor und nach der Entnahme festgelegt. Bedeuten α_1 und α_2 die Werte des zweiten Virialkoeffizienten von

HCN bei den Drucken p_1 und p_2 (T schwankte nur in sehr engen Grenzen, siehe unten), so gilt für die entnommene Molzahl n :

$$n = p_1 v_1 (1 + \alpha_1 p_1) / R T_1 - p_2 v_2 (1 + \alpha_2 p_2) / R T_2. \quad (\text{VII})$$

α wurde als $f(p)$ bei 24° C in der Apparatur selbst bestimmt (Tabelle 3), dadurch, daß der Kolbeninhalt bei verschiedenen Drucken quantitativ mit flüssiger Luft in G_2 kondensiert, abgeschmolzen und gewogen wurde.

Tabelle 3. Virialkoeffizienten α in Gl. (VII) für HCN bei 24° C.

p (Torr)	458	403	237	171
$\alpha \cdot 10^4$	1,296	1,273	1,203	1,169

p_1 , rund 450 Torr, konnte kathetometrisch auf 0,1 Torr gemessen werden. p_2 lag meist bei 220 Torr, also nur rund 80 Torr über dem Tripeldruck. Die durch Wägung der wassergefüllten Kolben, einschließlich Rohrleitung und Manometer, bestimmten Volumina betragen:

$$v_1 = 23\,643 \quad \text{und} \quad v_2 = 23\,630 \text{ [ml]}.$$

Tabelle 2. Sättigungsdrucke der flüssigen und festen Blausäure (von — 26° bis 0° C) (die Messungen von *Giauque* und *Rührwein*⁸ sind kursiv gedruckt).

T	$10^3/T$	p	$\log p$
273,2	3,660	263,8	2,4213
272,1	3,675	251,8	2,4011
271,1	3,688	240,2	2,3806
268,1	3,730	209,2	2,3205
267,2	3,743	201,7	2,3047
266,9	3,746	196,7	2,2939
265,2	3,771	181,7	2,2593
264,2	3,785	173,4	2,2390
261,6	3,823	151,8	2,1812
261,4	3,825	150,6	2,1778
260,0	3,846	140,4	2,1473
259,9	3,848	139,7	2,1453
259,0	3,861	131,6	2,1192
257,9	3,878	122,8	2,0892
255,4	3,915	103,3	2,0140
252,3	3,964	84,3	1,9258
248,9	4,017	66,0	1,8195

} Tripelpunkt

⁸ W. F. *Giauque* und R. A. *Rührwein*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2626 (1939).

Die Differenz stammt vom verschiedenen Manometerstand. T innerhalb der Kolben schwankte nur zwischen 22 und 24° C und wurde mit dem Thermoelement Th auf 0,1° C gemessen. —

Der *Pastillengeber* Pa (Abb. 5) ist ein schräg am Gaszuleitungsrohr GL mit Schliff angesetztes geschlossenes Rohr mit sechs seitlichen Ansätzen für die Aufnahme der gewogenen Pastillen; schrittweise Drehung des

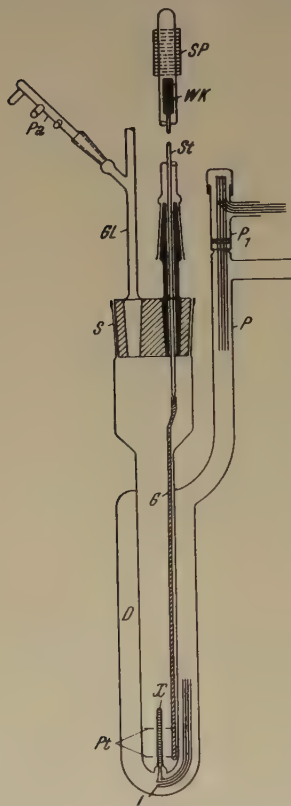


Abb. 5. Das Gefriergefäß (G_3 in Abb. 2).
Erläuterungen im Text.

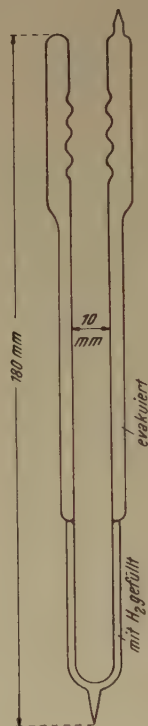


Abb. 6. Kühlelement des Thermostaten.

Schliffes befördert die einzelnen Pastillen sauber in die Lösung, wodurch bis zu 6 Meßpunkte ohne Öffnen des Apparates erhalten werden können.

VI. Der *eigentliche Gefrierpunktsapparat* besteht aus G_3 (Abb. 5) und dem Thermostaten TS (Abb. 2). In den Boden von G_3 ist das Widerstandsthermometer X von unten her eingeschmolzen; die Gründe hierfür werden weiter unten besprochen. Der äußere Mantel D dient, je nachdem, ob evakuiert oder ob mit H_2 gefüllt, entweder zur Isolation oder zur Einstellung der gewünschten Wärmeleitung zum Thermostaten; von D führt das Rohr P zur dreistufigen Hg-Diffusionspumpe HP (Abb. 2). Das Vorvakuum V enthält H_2 von 1 Torr. DH erlaubt die Verbindung von D mit V oder HP . Dieser genau und rasch — innerhalb von 2 Sekunden — *willkürlich einstell-*

bare Wärmeausgleich durch D ist eine für die Funktion der Apparatur ganz wesentliche Vorbedingung.

Rohr P enthält die Zuleitung zum Thermometer sowie die genau gleich lange und durch das gleiche Temperaturfeld geführte Ausgleichsleitung L des Brückenzeuges ($R_0 + N$). P_1 ist eine vakuumdichte Kittstelle. Im Glasschliff S sitzt der Edelstahlkonus mit der Gaszuleitung GL und dem Durchlaß für die Rührerstange St . Der eigentliche Rührer besteht aus zwei zentral durchbohrten Platinblechen Pt , die an den Glasstab G angeschmolzen sind; G ist an die Stange St angekittet, die oben den Weicheisenkern WK trägt, der von der Spule SP bewegt wird.

Der Thermostat ist ein Dewarbecher, 10 cm lichter Weite, 20 cm Tiefe, gefüllt mit $CCl_4 + CCl_3H$ (1:1). Gekühlt wird diese Füllung durch ein besonderes Kühlelement (Abb. 6), das selbst ein Dewarrohr darstellt, aber mit zwei getrennten Mantelräumen. Der obere ist evakuiert, der untere enthält H_2 , ist also gut wärmedurchlässig. Gefüllt wird das Kühlelement ebenfalls mit einer Mischung $CCl_4 + CCl_3H$ (1:1), der festes CO_2 zugegeben wird. Die Heizung des Thermostaten geschah in üblicher Weise, gesteuert durch ein Widerstandsthermometer über einen Fallbügelregler von *Hartmann* und *Braun*. Mit dem Meßwerk ohne Vorschaltwiderstand beträgt die Regelbreite $0,05^\circ C$.

VII. Der Verlauf einer Messung beginnt mit der Beschickung des Pastillengebers und dem Evakuieren von G_3 . Dann wird G_3 gefüllt, wobei es bis nahe an den Schliff S in die Thermostatenflüssigkeit taucht, die 2° unter dem Tripelpunkt gehalten wird. Nach vollendeter Kondensation wird Hahn 5 (Abb. 2) geschlossen, der Rührer eingeschaltet und der Thermostat auf die Stellung in Abb. 2 gesenkt. Der Mantel D bleibt zunächst wärmedurchlässig (das heißt mit H_2 gefüllt), damit Abkühlung und nach Unterkühlung die erste Kristallbildung erfolgt; solange genügt eine rohe Verfolgung der Temperatur. Sofort nach Beginn der Kristallisation, kenntlich am plötzlichen Temperaturanstieg, wird D evakuiert (damit der Wärmeentzug gebremst) und die Temperatur mit voller Empfindlichkeit gemessen.

Von großer, erst im Laufe der Arbeit erkannter Bedeutung ist die Menge und Beschaffenheit der Kristallphase. In Molzahlen berechnet sich ihre Menge zu:

$$n'' = q_u/L_F = c \vartheta_u t_u/L_F, \quad (VIII)$$

worin bedeuten: q_u die während der Unterkühlung (also nach dem Durchschreiten des Tripelpunktes) entzogene Wärme; L_F die Schmelzenthalpie; c die Wärmekapazität des Systems; ϑ_u die mittlere Abkühlungsgeschwindigkeit während der Unterkühlung; t_u deren Dauer. Für c ergab ein Versuch (elektrische Heizung) 13 cal/Grad. ϑ_u und t_u wurden in jedem Versuch gemessen, ϑ_u im Mittel zu $4 \cdot 10^{-3}$ Grad $\cdot$ sec $^{-1}$, t_u lag zwischen 30 und 60 Sek. Die Werte n'' schwankten daher zwischen 0,6 und $1,6 \cdot 10^{-3}$ Mole HCN, was nur 0,2 bis 0,5% der Gesamtmenge bedeutet.

Diese geringe Menge bzw. deren Oberfläche ist der alleinige Ort der wahren Gleichgewichtstemperatur und erscheint hierfür reichlich klein. Doch gelang es nicht, sie ohne andere schwerwiegende Nachteile zu vergrößern. Steigert man z. B. einerseits ϑ_u , so fallen zwar größere Mengen Kristallphase an, aber t_u ist wegen der thermischen Trägheit

des ganzen Systems nicht mehr genügend definiert. Versucht man andererseits nach der spontanen ersten Kristallisation nachträglich etwas auszufrieren — wartet man also mit dem Evakuieren von D —, so wachsen nur die vorhandenen Einzelkristalle, was für die maßgebliche Oberflächenvergrößerung praktisch wenig bedeutet. Sehr viele besondere Maßnahmen der Anordnung sind in der Notwendigkeit begründet, mit der spontan durch Unterkühlung entstehenden kleinen Kristallmenge innerhalb von weniger als 10 Min. die Messung auszuführen.

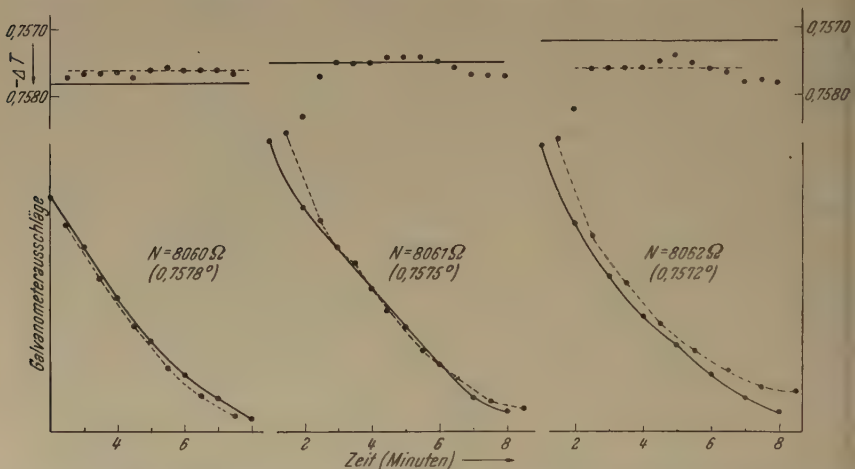


Abb. 7. Oben: Temperaturgang von drei unabhängigen Messungen des Gefrierpunktes einer 0,15 n-KJ-Lösung. Jede Messung erfolgte mit einem anderen Wert für N ; von links nach rechts mit 8060, 8061, 8062 Ω . Bei $N = 8061$ war die Brücke während der Temperaturkonstanz (ab $t = 3$ Min.) kompensiert.

Unten: Die drei zugehörigen Galvanometerkurvenpaare. Die ausgezogene Kurve stellt den Galvanometerausschlag bei der einen Stromrichtung, die strichlierte Kurve den bei der entgegengesetzten Stromrichtung dar.

Ein Meßbeispiel zeigt Abb. 7 oben. Die Zeit ist von dem Ende der Unterkühlung an gerechnet; die tiefste Unterkühlungstemperatur liegt in diesem Maßstab etwa 100 bis 200 cm unterhalb der Abbildung. Die drei Kurven bedeuten die dreimalige Messung einer 0,15 n-KJ-Lösung (diese Konzentration liegt an der oberen Meßgrenze!) mit jeweils frisch bereiteter Kristallphase und etwas verschiedenen Nebenwiderständen N . T bleibt rund 5 Min. lang auf 10^{-4} Grad konstant. Die drei Werte für ΔT : 0,7576; 0,7575; 0,7576 bestätigen die Reproduzierbarkeit innerhalb dieser Grenze.

Die Hauptstörung bei der Widerstandsmessung sind die im ganzen System unvermeidlichen parasitären Spannungen, im wesentlichen Thermokräfte. Auch in der kompensierten Brücke zeigt daher im allgemeinen das Galvanometer einen Gang und die Kompensation kann nur durch ständige Umkehrung der Brücken-Gleichspannung mit Hilfe

des Wechselschalters W_1 (Abb. 1) erkannt werden. Selbst bei rasch veränderlichen Störspannungen, die unter gewissen Versuchsbedingungen auftreten, kann aber hohe Genauigkeit erreicht werden. Dies zeigen die Galvanometerkurven (Abb. 7 unten) für die drei Versuche von Abb. 7 oben. Jede ausgezogene Kurve entspricht dem einen Spannungssinn, jede punktierte dem anderen. Man erkennt, daß für $N = 8060$ die punktierte Kurve stets unterhalb, für $N = 8062$ stets oberhalb der ausgezogenen verläuft. Aus Richtung und Größe dieses Abstandes folgt für jeden Kurvenpunkt der Abstand der Brücke von der Kompensation und damit der Abstand der Temperatur des Thermometers von dem zum gewählten Wert N gehörigen Temperaturwert. Die Galvanometerkurven Abb. 7 unten gehören zu den steilsten von mehreren hundert Messungen; von der Wiedergabe anderer kann daher abgesehen werden.

Eingehende Versuche lehrten, daß die Hauptursache für die Störspannungen in dem raschen Temperaturanstieg von der tiefsten Unterkühlungstemperatur bis zur Gefriertemperatur besteht. Die gut isolierten Teile der Apparatur, besonders die innerhalb der Hochvakuumgefäße, können diesen Temperatúrausgleich nur langsam vollziehen. In erster Linie gilt dies für die Platin-Kupfer-Lötstellen des Thermometers und der Ausgleichsleitung (CE in Abb. 1, L in Abb. 5), die zwar bis auf 1 mm einander genähert wurden, aber sich doch nicht genau gleichmäßig erwärmen. Entfernt man sie nur ein wenig weiter voneinander, so verhindert die wachsende Steilheit der Galvanometerkurven eine genügend genaue Messung.

Den starken Gang der Störspannung kann man, wie eigens angestellte Versuche zeigten, fast ganz beseitigen, wenn man das Thermometer von *oben* durch den Stahlkonus in das Meßgefäß einführt, so daß sich die Lötstellen im Thermometerrohr bei *gewöhnlichem Druck* befinden. In diesem Fall geht der Temperatúrausgleich so schnell vor sich, daß bei der Messung nichts mehr davon zu bemerken ist.

Leider kann man diesen Vorteil nicht ausnützen; denn die Wärmeleitung hat in dieser Anordnung eine andere sehr lästige Nebenwirkung, indem dann viele Stoffe am Thermometerrohr kurz oberhalb der Eintauchstelle auskristallisieren, so daß während der Messung die Konzentration der Lösung gefälscht wird; auch dann, wenn sie noch weit unter der Sättigung liegt. Es handelt sich hierbei um alle Substanzen, die sich in Blausäure nur *langsam* lösen, wie z. B. KJ. Bei Harnstoff oder Tetramethylammoniumpikrat, die sich sehr schnell auflösen, wurde diese Störung nicht beobachtet. Da die Erscheinung stets nur am *Thermometerrohr*, niemals aber am Rührerstieler oder an der Gefäßwand auftritt, ist es offenbar, daß sie mit den Zuführungsdrähten des Thermometers zusammenhängen muß. Diese Metalldrähte bewirken von der Zimmertemperatur her einen Wärmefluß und daher an der Eintauchstelle

ein Verdampfen des Lösungsmittels. Bei dem hohen Tripeldruck der Blausäure (139,7 Torr) führt das oft zu einem lokalen Auskristallisieren von gelöster Substanz. Während eine schnell lösliche Substanz bei der nächsten Umspülung durch die Flüssigkeit wieder gelöst werden kann, bleibt bei einer langsam löslichen der Niederschlag mindestens teilweise bestehen, was unübersehbare Fehler verursacht.

Aus diesem Grunde mußte das Thermometer in der endgültigen Anordnung von *unten* eingeführt werden, wobei aus den ausführlich besprochenen Gründen die Zuleitungen im Dewarmantel *D* des Meßgefäßes besonders sorgfältig verlegt werden mußten.

Damit die Einschmelzung des Thermometers spannungsfrei bleibt, mußte ferner das ganze Meßgefäß G_3 aus demselben Glas⁹ wie das Thermometer hergestellt werden. Obwohl das speziell für Widerstandsthermometer geeignete und verwendete Glas chemisch nicht sehr resistent ist, bestehen gegen seine Verwendung bei HCN doch keine Bedenken, da sich bei der Destillation auch das Thüringer Glas als vollkommen resistent erwiesen hatte. Bei anderen Lösungsmitteln könnte dieser Umstand eventuell bedenklich sein.

VIII. *Probemessungen an Harnstofflösungen.* Zur Prüfung der Methode wurden zunächst Lösungen von Harnstoff (Präparat p. a.) als typischem Nichtelektrolyten untersucht. Die Messungen (Tabelle 4), die aus zwei unabhängigen Meßreihen stammen, ergeben für die molare Gefrierpunktsdepression den Grenzwert

$$\lim_{c_g \rightarrow 0} E_0'' = 1,845,$$

der sich von dem aus unserem Wert der Schmelzwärme berechneten um etwa 1,3% unterscheidet, was durchaus noch als im Bereich der Fehlergrenzen liegend angesehen werden kann.

Um aus diesen Messungen den — auf *Volum*konzentrationen bezogenen — osmotischen Koeffizienten f_π bzw. $1 - f_\pi$ zu berechnen, benötigt man genaue Werte der Dichten der gemessenen Lösungen. Die exakte Beziehung zwischen x_2 und c lautet:

$$c = 1000 \varrho_{\text{Lsg}} / [M_1 \cdot (1 - x_2) / x_2 + M_2]. \quad (\text{IX})$$

Da Dichten aus äußeren Gründen nicht gemessen werden konnten, wurde eine näherungsweise Berechnung durchgeführt. Aus den zahlreichen, an reinem flüssigen HCN gemessenen Dichtewerten konnte die Dichte für den Tripelpunkt mit genügender Sicherheit zu 0,735 extrapoliert werden. Die Dichten der verwendeten sehr verdünnten Lösungen werden sich — wie der Vergleich mit den Dichten wäßriger Lösungen zeigt —

⁹ Das Glas wurde durch freundliche Vermittlung der *Degussa* zur Verfügung gestellt.

nicht wesentlich von 0,735 unterscheiden, so daß durchgehend dieser Wert zur Berechnung der Volumkonzentrationen aus den Molenbrüchen mit Hilfe von (IX) verwendet wurde. Die Werte $1 - f_\pi$ wurden nach $(E_0'' - E_{c_g}'')/E_0'' = [(\Delta T/x_2)_{x_2=0} - \Delta T/x_2]/(\Delta T/x_2)_{x_2=0} = 1 - f_\pi$ (X)

ermittelt. In Abb. 8a sind die gefundenen Werte von $1 - f_\pi$ gegen die Volumkonzentration aufgetragen. Die Punkte liegen auf einer ansteigenden Geraden. Der osmotische Koeffizient f_π des Harnstoffes nimmt also linear mit der Konzentration ab, was entweder allgemein auf Überanziehung oder speziell auf binäre Assoziation zwischen den gelösten Molekülen zurückgehen kann. Für den osmotischen Koeffizienten eines Neutralmoleküls gilt im Falle binärer Assoziation mit dem Assoziationsgrad β : $f_\pi = 1 - \beta/2$ oder $\beta = 2 \cdot (1 - f_\pi)$. Aus Tabelle 4 und Abb. 8a ergibt sich als experimentelles Resultat: $(1 - f_\pi) = 0,28 c$; daraus folgt $\beta = 0,56 c$. Die höchste von uns gemessene Konzentration liegt bei $c = 13 \cdot 10^{-2}$; dieser entspricht also $\beta = 7,3 \cdot 10^{-2}$ oder 7,3% Assoziation.

Die Streuung der Meßpunkte ergibt, wenn man von den beiden stark herausfallenden Punkten absieht, einen mittleren Fehler von 0,06% in f_π . Die laut Tabelle 1, Spalte 9, für Blausäure geltende Fehlergrenze von 0,04% konnte also tatsächlich fast erreicht werden, und zwar gleichmäßig über den ganzen Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,1 Mol/Liter und nicht nur innerhalb einer einzelnen Meßreihe.

Hiermit erscheint die methodische Aufgabe der vorliegenden Arbeit als im wesentlichen gelöst.

IX. *Meßergebnisse an Elektrolyten.* Für die Auswertung der Gefrierpunktmessungen an Elektrolyten wurde analog wie bei den Leitfähigkeitsmessungen² die Größe

$$\Delta_\pi = 1 - f_\pi - a_\pi \cdot \sqrt{c} = b_\pi \cdot c \quad (\text{XI})$$

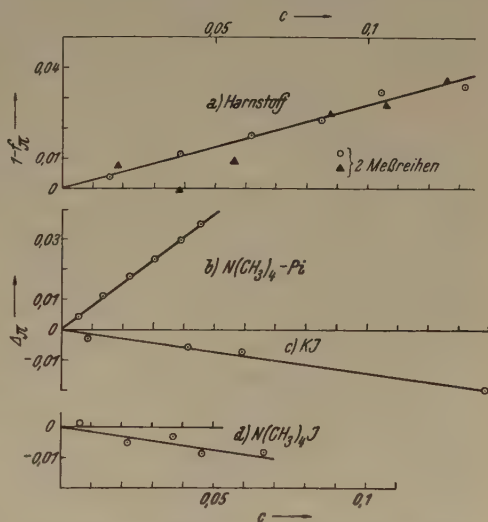


Abb. 8. Gefrierpunktmessungen an Lösungen von
a) Harnstoff $1 - f_\pi$ gegen c (Mol/Liter),
b) $N(\text{CH}_3)_4$ -Pikrat } Δ_π gegen c (Mol/Liter).
c) KJ }
d) $N(\text{CH}_3)_4\text{J}$

Tabelle 4.

Harnstoff.

Protokoll Nr.	$x_2 \cdot 10^4$	$\Delta T \cdot 10^4$	$\Delta T/x_2$	$c \cdot 10^2$	$(1 - f_\pi) \cdot 10^2$
156	0	0	68,25 ¹⁰	0	0
	6,717	455,1	67,74	1,825	0,75
	14,03	957,8	68,28	3,807	— 0,04
	20,64	1396	67,64	5,600	0,89
	32,29	2150	66,58	8,746	2,45
	39,11	2596	66,37	10,58	2,76
	46,69	3072	65,79	12,63	3,60
159	0	0	68,25 ¹⁰	0	0
	5,582	379,6	67,99	1,517	0,38
	14,09	950,7	67,47	3,823	1,14
	22,85	1532	67,04	6,193	1,77
	31,30	2087	66,70	8,472	2,27
	38,99	2575	66,05	10,54	3,22
	48,82	3230	65,96	13,20	3,36

Kaliumjodid.

Protokoll Nr.	$x_2 \cdot 10^4$	$\Delta T \cdot 10^4$	$\Delta T/2 x_2$	$c \cdot 10^2$	$\Delta_\pi \cdot 10^2$
166	0	0	68,5 ¹⁰	0	0
	6,765	914,7	67,6	1,837	— 0,31
	15,19	2041	67,2	4,116	— 0,54
	21,79	2920	67,0	5,898	— 0,73
	51,45	6876	66,8	13,85	— 1,98

N(CH₃)₄-Jodid.

168	0	0	67,65 ¹⁰	0	0
	2,373	317,5	66,9	0,6448	+ 0,14
	8,105	1083	66,8	2,199	— 0,52
	13,46	1784	66,3	3,645	— 0,30
	16,74	2225	66,5	4,531	— 0,85
	24,59	3250	66,1	6,640	— 0,80

N(CH₃)₄-Pikrat.

72	0	0	67,7 ¹⁰	0	0
	2,07	275,9	66,8	0,5623	0,43
	4,95	653,1	66,0	1,343	1,12
	8,14	1059	65,3	2,204	1,76
	11,22	1451	64,7	3,033	2,34
	14,54	1864	64,1	3,924	2,94
	16,78	2134	63,6	4,526	3,50

¹⁰ Die Abweichungen dieser Zahlen untereinander rühren daher, daß für die Meßreihen an KJ, N(CH₃)₄J und N(CH₃)₄-Pikrat andere Thermometer ohne Neubestimmung der Eichkonstanten verwendet wurden (vgl. S. 925). Die Δ_π -Werte bleiben dadurch jedoch unberührt, denn die Einführung der richtigen Eichkonstanten würde nur bedeuten, daß alle Zahlen der Kolonnen 2 und 3 mit einem konstanten Faktor nahe 1 zu multiplizieren sind.

berechnet und gegen die Volumkonzentration c aufgetragen; aus der Neigung der Geraden erhält man die Größe b_π .

Untersucht wurden die Salze KJ, $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -Pikrat (über Darstellung und Reinigung siehe Anm. 2, S. 719). Die Ergebnisse je einer Meßreihe sind in Tabelle 4 und Abb. 8b, c und d dargestellt. KJ und $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ entsprechen mit einer experimentellen Neigung von $(b_\pi)_{\text{exp}} \sim -0,14$ durchaus der Theorie für einen idealen Elektrolyten: $(b_\pi)_{\text{th}} = -0,13$ (siehe Tabelle 1, Spalte 8).

Für $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -Pikrat dagegen erhält man $(b_\pi)_{\text{exp}} = +0,76$, einen um 0,9 Einheiten positiveren Wert, was auf erhebliche *van der Waalssche* Anziehungskräfte schließen läßt. Da sich bei den Leitfähigkeitsmessungen für b_λ von $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -Pikrat² eine ähnlich starke Abweichung nach der *negativen* Seite ergeben hatte, ist damit qualitativ eindeutig bewiesen, daß das Pikration auch in HCN assoziiert vorliegt. Für wäßrige Lösungen des gleichen Salzes konnte dies bei 0° quantitativ diskutiert werden¹¹; die Assoziation des Anions ist dort sehr stark. Nachdem aber in HCN eine immerhin erhebliche Differenz zwischen den Meßtemperaturen von b_λ und b_π besteht und Assoziationsgleichgewichte erfahrungsgemäß von der Temperatur meist stark abhängen, erscheint eine quantitative Auswertung hier nicht angängig; eine Schätzung führt zu deutlicher, aber merklich schwächerer Assoziation als in Wasser.

X. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Ausarbeitung eines genügend präzisen kryoskopischen Verfahrens für Lösungen in HCN gelungen ist, um das Grenzesetz des osmotischen Koeffizienten von *Debye* und *Hückel* auch in diesem Lösungsmittel höchster Dielektrizitätskonstante zu bestätigen und darüber hinaus festzustellen, daß sich die aus einfachen bzw. koordinativ abgesättigten Ionen bestehenden Salze KJ und $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ in dem ganzen untersuchten Konzentrationsbereich als ideale Elektrolyte verhalten. $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -Pikrat mit seinem großen, stark zur Assoziation neigenden Anion verhält sich ähnlich wie in Wasser.

Das Hauptgewicht der Arbeit soll aber nicht in diesen Meßergebnissen, sondern in der Lösung der vorliegenden *meßmethodischen Aufgabe* gesucht werden. Wie Tabelle 1 zeigt, stellt HCN an eine Prüfung der elektrischen Ionentheorien von allen Lösungsmitteln — und zwar wegen seiner singulär hohen Dielektrizitätskonstanten — weitaus die höchsten Anforderungen. Die hier gewonnenen Erfahrungen sollten also für die Bewältigung ähnlicher Aufgaben in anderen Lösungsmitteln erst recht ausreichen. —

Sämtliche in der Dissertation *J. Bergå* enthaltenen Angaben wurden — soweit noch möglich durch den Vergleich mit den Original-Versuchs-

¹¹ *J. Lange* und *E. Herre*, Z. physik. Chem., Abt. A 181, 329 (1938).

protokollen — mit aller Sorgfalt nachgeprüft und vollständig neu berechnet. Die gegenüber dem Text der Dissertation vorhandenen Differenzen in einzelnen Zahlen und in den Diskussionen sind durch die im Laufe dieser Revision nötig gewordenen Korrekturen begründet. Bemerkenswerterweise laufen praktisch alle diese Korrekturen auf eine bessere Übereinstimmung der Meßergebnisse mit anderen Autoren (Dampfdrucke, Schmelzwärme) oder auf ein einfacheres Verhalten zur Theorie hinaus, als es in der Dissertation dargestellt werden konnte. In diesem Sinne sind die aus der Dissertation in die Leitfähigkeitsarbeit¹² zum Vergleich übernommenen Ergebnisse für $(b_{\pi})_{\text{exp}}$ auf die in dieser zweiten Arbeit angegebenen endgültigen Werte (vgl. S. 937) zu *korrigieren*. Die große Veränderung des in der Leitfähigkeitsarbeit² angeführten Wertes von $(b_{\pi})_{\text{th}} = -0,09$ auf $-0,13$ rührt daher, daß der Neuberechnung die von *Fredenhagen* ermittelte Dielektrizitätskonstante für den Tripelpunkt zugrunde gelegt wurde (siehe Tabelle 1)¹³.

Die Neuberechnung und Diskussion des Materials hat Frau Dr. *N. Konopik* durchgeführt.

¹² L. c. S. 716/17.

¹³ Vgl. auch l. c. S. 718.

Über S-Alkyl-, Aralkyl- und Aryl-thiokohlensäureester von 3-Oxyphenyl-N-trimethylammoniumsalzen.

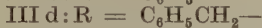
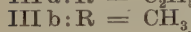
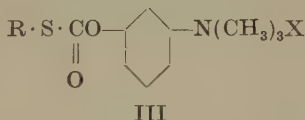
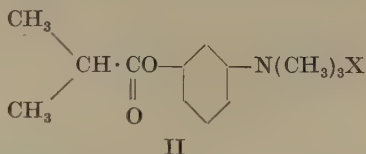
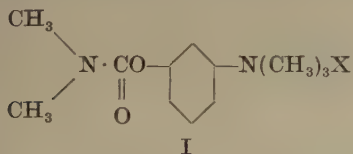
Von

H. Bretschneider und H. Haas.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 10. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Die große medizinische Bedeutung des Prostigmins¹ (I) (Dimethylcarbaminsäureester des 3-Oxyphenyl-trimethylammoniumbromides) regte eine Anzahl von Arbeiten an, durch Veränderungen in der Art der Kernsubstitution bzw. an den funktionellen Gruppen (Carbaminsäureester- und Ammoniumgruppierung) zu besseren Derivaten zu kommen, oder einen Einblick in die konstitutionellen Bedingungen der pharmakologischen Wirkung zu erhalten²⁻⁵.



¹ J. A. Aeschlimann und M. Reinert, J. Pharmacol. exp. Therapeut. **43**, 413 (1931).

² H. Bloch, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **193**, 292 (1939).

³ J. R. Stevens und R. H. Beutel, J. Amer. chem. Soc. **63**, 308 (1941).

⁴ J. A. Aeschlimann, Festschrift für E. Borell, S. 306 (1946).

⁵ S. W. Chaikin, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1266 (1947).

Bezüglich des letzterwähnten Punktes ist zu sagen, daß zur Erzielung qualitativ dem Physostigmin ähnlicher Wirkungen eine Veresterung des Phenolhydroxyles in 3-Oxyphenyl-trimethylammoniumsalzen mit aliphatischen Carbonsäuren hinreichend ist. Der Ersatz der Dimethylcarbaminsäuregruppe im Prostigmin (I) durch den isosteren Isobuttersäurerest ergab ein relativ hochwirksames Präparat (II), viel wirksamer als der entsprechende Essigsäureester².

Essentiell für eine *hohe* physiologische Wirkung scheint hingegen irgendeine *Urethangruppierung* zu sein, wie sie auch im natürlichen Analogen des Prostigmins, dem Physostigmin auftritt.

Über die Zusammenhänge zwischen der chemischen Stabilität solcher Urethangruppierungen (Verseifungsgeschwindigkeit *in vitro*) und der physiologischen Aktivität ist bislang wenig gearbeitet worden. Dialkylcarbamate wurden stabiler als Monoalkylcarbamate befunden (vgl. *Aeschlimann*¹ und *Chaikin*⁵) und sind anscheinend auch wirksamer.

Vorliegende Arbeit setzte sich zum Ziel, einen Ersatz des N-Heteroatoms in den Carbaminsäuregruppierungen durch das S-Atom durchzuführen, mit anderen Worten, S-Alkyl-, Aralkyl- und Aryl-thiokohlensäureester herzustellen (Formeln IIIa bis III d).

Zur Herstellung dieser Verbindungen wurde das Natriumsalz des 3-Dimethylaminophenols mit den entsprechenden S-Thiokohlensäurechloriden in benzolischer Lösung umgesetzt, die tertiären Esterbasen durch Destillation (Chromatographie) oder Kristallisation (III c) gereinigt und mit Methylbromid in Aceton in die quartären Estersalze vom Typ III übergeführt.

Der in dem pharmakologischen Laboratorium der Hoffmann-La Roche A. G., Basel, durchgeführte Vergleich der substituierten Thiokohlensäureesterderivate (III a bis III d) mit Prostigmin (I) ergab zusammenfassend folgendes Bild: Die neuen Verbindungen sind alle wesentlich weniger toxisch als Prostigmin (DL 50 9 bis 18 mg/kg, Prostigmin 0,3 mg/kg). Dies überrascht, weil *in vivo* eine Hydrolyse zu den toxischen Mercaptanen keineswegs ausgeschlossen erschien. — Die für Prostigmin typischen Wirkungen, wie die Erregung des Darmes, werden von III a bis III c in ähnlicher Weise gegeben, jedoch erst in um mindestens einer Größenordnung höheren Konzentration, wobei die Wirkungsdauer leider sehr unvorteilhaft kürzer als bei Prostigmin ist. Diese Tatsache, sowie die viel stärker als vom Prostigmin gezeigte blutdrucksenkende Wirkung und der bei einer Grenzkonzentration von 1 : 50 000 erfolgende Übergang von einer erregenden in eine lähmende Beeinflussung des Darmes (ausgeprägt bei III c und III d) zeigen, daß die neue Verbindungsreihe III a bis III d gegen Prostigmin (I) keine Vorteile besitzt.

Wir danken der Hoffmann-La Roche A. G., Basel, für die Durchführung der pharmakologischen Prüfungen; der Hoffmann-La Roche A. G., Wien, sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil.

(Versuche: Dr. H. Haas.)

Die in dieser Arbeit verwendeten S-Thiokohlensäurechloride der Formel $R \cdot \text{SCOCl}$, welche, wie die Verbindungen mit $R = \text{C}_2\text{H}_5$, $R = \text{C}_6\text{H}_5$ bekannt, anderseits wie $R = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ neu sind, wurden auf unsere Bitte in einem Laboratorium der Fa. Hoffmann-La Roche, Basel, hergestellt. Wir möchten auch an dieser Stelle dafür der Direktion der Firma unseren Dank zum Ausdruck bringen.

Äthylthiokohlensäure-m-dimethylamino-phenylester.

0,69 g Natrium wurden in etwas absol. Alkohol gelöst, mit 4,11 g m-Dimethylaminophenol (1 Äquiv.) versetzt und im Vak. zur Trockene gebracht. Der Trockenrest wurde mit Benzol entwässert und zur benzolischen Aufschlämmung 3,72 g (1 Äquiv.) S-Äthylthiokohlensäurechlorid⁶ zugesetzt. Nach 3stünd. Erhitzen unter Rückfluß (Feuchtigkeitsausschluß) am Wasserbad wurde erkalten gelassen und vom gebildeten NaCl und etwas nicht umgesetzten Natriumsalz des Phenols (stark alkalische Reaktion) abfiltriert (1,95 g). Der Benzolrückstand betrug 6,55 g (97% d. Th.) und war ein leicht bewegliches bräunliches Öl. Eine Kugelrohrdestillation bei 1,5 mm ergab 6,0 g eines Destillates, das bei 140 bis 150° Luftbadtemp. (rasches Erhitzen, um einer etwaigen Zersetzungsgefahr vorzubeugen) überging. Die FeCl_3 -Reaktion des Öles war positiv, es enthielt demnach noch nicht umgesetztes m-Dimethylaminophenol. Die Trennung erfolgte mittels Chromatogramm: 6 g Destillat wurden in 60 ccm absol. Benzol an 120 g Aluminiumoxyd adsorbiert und der Esteranteil mit Benzol durch die Säule gewaschen. Es wurden 4,8 g eines phenolfreien, fast farblosen Öles erhalten. Die Ausbeute an reinem Ester betrug demnach 71% d. Th. Zur Analyse wurde das Öl nochmals im Kugelrohr destilliert. Die Eisenchloridreaktion nach der Destillation war wieder negativ.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS}$ (225,18). Ber. C 58,62, H 6,71, N 6,22, S 14,24.

Gef. C 58,46, H 6,49, N 5,98, S 14,00.

Jodmethylat des Äthylthiokohlensäure-m-dimethylamino-phenylesters.

0,17 g Ester wurden in 1 ccm Aceton gelöst, mit 0,2 g Methyljodid (1,3 Mol) versetzt und 36 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen (klare Lösung). Das Aceton wird im Vak. entfernt und der gelbe, leicht schmierige Eindampfrest mit Äther digeriert. Es wurden so 0,22 g (79% d. Th.) eines Kristallisates vom Schmp. 130 bis 133° u. Zers. erhalten. Zur Reinigung wurde mehrmals in kaltem Alkohol gelöst und mit Äther umgefällt. Der Schmp. lag nach 4maligem Umfällen konstant bei 140° u. Zers. (rasches Erhitzen). Das Jodmethylat kristallisiert in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen. Ein Mischschmp. mit dem Jodmethylat des m-Dimethylamino-

⁶ F. Arndt, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1983 (1923).

phenols vom Schmp. 180° ergab eine Depression von 118 bis 180° . Das Jodmethylat des Esters gibt in der Kälte bei Behandlung mit konz. Ammoniak sofort, mit Bicarbonat und Carbonat nach kurzer Zeit positive Natriumnitroprussidreaktion. Vergleichsversuche mit dem Jodmethylat des m-Dimethylaminophenols waren, wie zu erwarten, negativ. Das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Jodmethylat ist in sonstigen apolaren Lösungsmitteln unlöslich.

$C_{12}H_{18}O_2NSJ$ (367,13). Ber. S 8,73, J 34,57. Gef. S 8,51, J 33,90.

Brommethylat des Äthylthiokohlensäure-m-dimethylamino-phenylesters (IIIa).

1,85 g Ester wurden im Bombenrohr mit 15 ccm einer zirka 20%igen (w/v) Methylbromidlösung in Aceton 7 Stdn. auf 40° erwärmt und weitere 14 Stdn. bei Zimmertemp. belassen. Die klare, leicht gelbe Lösung wurde im Vak. zur Trockene gebracht und der teils kristalline, teils ölige Eindampfest mehrmals mit siedendem Äther digeriert. Es wurden 2,3 g (90% d. Th.) eines Kristallisates vom Schmp. 125 bis 127° u. Zers. erhalten. Versetzt man die absol.-alkohol. Lösung des Brommethylates mit reichlich absol. Äther bis zur stark milchigweißen Trübung, so scheidet sich nach längerem Stehen das Salz in Form feiner Kristalle ab. Der konstante Schmp. von 130 bis 131° u. Zers. (rasch erhitzt) wurde nach einmaligem Umfällen erhalten. Das Brommethylat ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, leicht in Aceton und unlöslich in Äther. Es gibt in der Kälte bei der Behandlung mit konz. Ammoniak sofort, mit Natriumcarbonat nach einigen Sek. positive Natriumnitroprussidreaktion. $FeCl_3$ -Reaktion ist negativ. Das Salz scheint etwas hygroskopisch zu sein.

$C_{12}H_{18}O_2NSBr$ (320,12). Ber. S 10,01, Br 24,96. Gef. S 9,24, Br 24,59.

S-Isopropylthiokohlensäurechlorid

wurde nach dem Verfahren von Arndt⁶ aus Isopropylmercaptan und Phosgen als farbloses Öl vom Kp. 133 bis 135° erhalten.

Isopropylthiokohlensäure-m-dimethylamino-phenylester.

Der Umsatz mit dem Phenol erfolgte wie bei der homologen Äthylverbindung beschrieben.

1,40 g S-Isopropylthiokohlensäurechlorid wurden mit 1 Mol Natriumsalz des m-Dimethylaminophenol in benzolischer Lösung zur Reaktion gebracht. Erhitzungsdauer $3\frac{1}{2}$ Stdn. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben angegeben. Der Benzoleindampfest von 2,2 g wurde der Kugelrohrdestillation unterworfen. Bei 0,5 mm und 130 bis 135° Luftbadtemp. gingen 2,0 g eines leicht gelblichen Öles über, das noch eine schwache $FeCl_3$ -Reaktion zeigte. Der erhaltene Ester wurde daher mittels Chromatogramm vom beigemengten m-Dimethylaminophenol befreit. Es resultierten so 1,95 g (85% d. Th.) phenolfreier Ester.

Brommethylat des Isopropylthiokohlensäure-m-dimethylamino-phenylesters (IIIb).

1,77 g obigen Esters wurden in Aceton gelöst und im Bombenrohr mit einem Überschuß von Methylbromid 14 Stdn. bei 40° Luftbadtemp. belassen. Die klare Lösung wurde im Vak. zur Trockene gebracht und der Rückstand mehrmals mit warmem Äther digeriert: 2,1 g (85% d. Th.). Der

Schmp. des fast rein weißen Kristallisates war uneinheitlich und lag bei 129 bis 130° und 145 bis 147° u. Zers., so daß das Vorhandensein von zwei Modifikationen angenommen wurde. Nach 3maligem Umfällen aus Methanol-Äther lag der Schmp. bei 132° bzw. 148 bis 149° u. Zers. Das Brommethylat kristallisiert in farblosen Blättchen, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, etwas schwerer in Aceton und unlöslich in Äther.

$C_{13}H_{20}O_2NSBr$ (334,14). Ber. S 9,59, Br 23,92. Gef. S 9,77, Br 24,02.

Phenylthiokohlensäure-m-dimethylamino-phenylester.

Nach dem Umsatz von 5,18 g S-Phenylthiokohlensäurechlorid⁷ mit 1 Mol m-Dimethylaminophenolnatrium in benzolischer Lösung (Erhitzungsdauer 4 Stdn., 110° Ölbadtemp.) wurde vom gebildeten NaCl (1,8 g) abfiltriert und als Benzoleindampfst 9,65 g eines Öles erhalten, das nach dem Anreiben mit Methanol kristallin erstarrte. Es wurde mehrmals mit Methanol nachgewaschen (8,1 g, Schmp. 70 bis 80°). Der Versuch einer Reinigung des noch stark phenolhaltigen, rosagefärbten Kristallisates durch Umkristallisieren aus Äthanol erwies sich wegen zu großen Substanzverlustes als ungünstig. Die alkohol. Mutterlaugen wurden daher nach weitgehendem Einengen mit Wasser gefällt und mehrmals mit Äther ausgezogen. Der erhaltene Äthereindampfst wurde mit dem aus Äthanol erhaltenen Kristallinat vereinigt (4,6 g) und in benzolischer Lösung an 80 g Aluminiumoxyd adsorbiert. Der Eindampfst des benzolischen Eluates betrug 4 g. Zu bemerken ist, daß das Kristallinat nach dem Chromatogramm mit einem starken Thio-phenolgeruch behaftet war (ev. infolge Abverseifung des Thioesters durch das Aluminiumoxyd). Das rein weiße Kristallinat wurde aus 15 ccm Methanol umkristallisiert: Schmp. 81 bis 82°. Zur Analyse wurde der Ester der Kugelfrohrdestillation unterworfen: 0,2 mm, 170 bis 175° Luftbadtemp., Schmp. 83 bis 84° und nochmals aus Methanol umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt unverändert blieb. Der Ester erwies sich als leicht löslich in Benzol, gut löslich in Äther und warmem Alkohol, unlöslich in Wasser. Mit konz. Ammoniak in der Kälte tritt keine Natriumnitroprussidreaktion auf.

$C_{15}H_{15}O_2NS$ (273,18). Ber. N 5,13, S 11,74. Gef. N 4,72, S 11,59.

Brommethylat des Phenylthiokohlensäure-m-dimethylamino-phenylesters (IIIc).

2 g Ester wurden in 20 ccm Aceton gelöst und mit einem Überschuß an Methylbromid 15 Stdn. im Bombenrohr bei 40° Luftbadtemp. gehalten, wobei sich das Brommethylat als Öl abschied. Der Eindampfst (Öl) konnte nach längerem Behandeln mit Alkohol/Äther kristallin erhalten werden: 2,7 g vom Schmp. 80 bis 82° (langames Erweichen). Ausbeute 100% d. Th. Zur Reinigung wurde in Alkohol gelöst und mit Äther umgefällt. Bei genügender Verdünnung wird das Brommethylat sofort kristallin erhalten. Nach 2maligem Umlösen aus Alkohol/Äther war der Schmp. konstant. Das Brommethylat zeigt zwei Modifikationen — der Schmp. der einen liegt bei 85 bis 90°, die sich bei 95° in die bei 120 bis 130° u. Zers. schmelzende Modifikation umwandelt.

$C_{16}H_{18}O_2NSBr$ (368,12). Ber. Br 21,71. Gef. Br 21,14.

⁷ M. H. Rivier, Bull. Soc. chim. France [4] 1, 733 (1907).

S-Benzylthiokohlensäurechlorid

wurde ebenfalls nach dem Verfahren von Arndt⁶ aus Benzylmercaptan und Phosgen als farbloses Öl vom Sdp.₁₈ 133° erhalten.

Benzylthiokohlensäure-m-dimethylamino-phenylester.

Die benzolische Lösung von 2,80 g S-Benzylthiokohlensäurechlorid wurde mit 1 Äquiv. m-Dimethylaminophenolnatrium 5 Stdn. im Ölbad (105°) rückflußerhitzt. Es wurde vom gebildeten NaCl abfiltriert und der Eindampfrestand der Benzollösung hergestellt. Das erhaltene Öl (5 g) wurde in 50 ccm Benzol gelöst und an 100 g Aluminiumoxyd adsorbiert. Das Benzoleluat wurde im Vak. zur Trockene gebracht und das leicht gelbliche Öl (stark krenartiger Geruch) im Kugelrohr überdestilliert. Es wurden 3,6 g (84% d. Th.) eines bei 0,2 mm und 170 bis 174° Luftbadtemp. übergehenden, leicht gelblichen Öles aufgefangen, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

$C_{16}H_{17}O_2NS$ (287,2). Ber. N 4,88, S 11,16. Gef. N 4,71, S 11,79.

Brommethylester des Benzylthiokohlensäure-m-dimethylamino-phenylesters (III d).

Die Acetonlösung von 2,6 g Ester wurde mit überschüssigem Methylbromid 16½ Stdn. im Bombenrohr auf 35° Luftbadtemp. erwärmt. Der kristalline Eindampfrestand der klaren Acetonlösung wurde mehrmals mit Äther digeriert und betrug 2,75 g (80% d. Th.). Zur Reinigung wurde aus Methanol-Äther umgelöst. Aus konz. Lösung fällt das Brommethylester als Öl, bei genügender Verdünnung jedoch kann es sofort kristallin erhalten werden. Der konstante Schmp. liegt bei 149°, Wiedererstarren und neuerliches Schmelzen bei 156 bis 160° u. Zers.

$C_{17}H_{20}O_2NSBr$ (382,14). Ber. Br 20,91. Gef. Br 20,68.

Über einen durch Alkali bewirkten Zerfall des α -Oxy- β,β -dimethyl- γ -butyrolacton-toluolsulfonates.

Von

H. Bretschneider und H. Haas.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

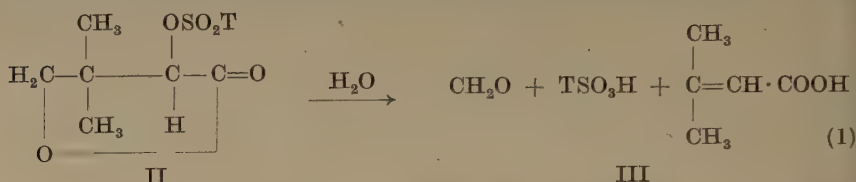
(Eingelangt am 10. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Aus dem bereits 1904 von *E. Glaser*¹ dargestellten α -Oxy- β,β -dimethyl- γ -butyrolacton (I), welches in *aktiver* Form bekanntlich ein Spaltstück der Pantothensäure² darstellt, kann leicht ein aktiver p-Toluolsulfonsäureester (II) gewonnen werden. Dieser in Wasser unlösliche Körper kann durch kurzes Schütteln mit 1 Äquivalent 1 n-wäßriger Natronlauge in das lösliche Natriumsalz übergeführt werden. Bei Raumtemperatur dargestellt und belassen, kann aus der Natriumsalzlösung durch Ansäuern und Erwärmen zu über 90% konfigurativ unverändertes Lactontoluolsulfonat wiedergewonnen werden. Bei Einwirkung *heißer* wäßriger Natronlauge beginnt jedoch ein Zerfall des Moleküls bemerkbar zu werden, der bei kurzer Einwirkung von 2 Äquivalenten 1 n NaOH (90°) deutlich wird und sich durch starken Geruch nach *Formaldehyd* kundtut. Der Formaldehyd konnte aus der mit 2 Äquiv. NaOH erhitzten und hernach neutral reagierenden Lösung als Dimedonderivat in einer Ausbeute von 19% nachgewiesen werden. (Wird in einem mit 4 Äquiv. 1 n NaOH versetzten Ansatz 2 Mol Dimedon gelöst und das Ganze erhitzt, so können 25% d. Th. isoliert werden.) Unter letztgenannten Versuchsbedingungen (2 Mol Dimedon mit 4 Äquiv. NaOH, 90°) gibt *unverestertes* Lacton keine Abscheidung des Formaldehyddimedons. Als zweites Spaltstück konnte aus der Fraktion des Reaktionsproduktes, welche die ätherlöslichen neutralen und sauren Anteile enthielt, β,β -Dimethylacrylsäure (III) in einer Ausbeute von ebenfalls 20% isoliert und als Dibromderivat identifiziert werden. *Toluolsulfonsäure* konnte in einer Ausbeute von 95%

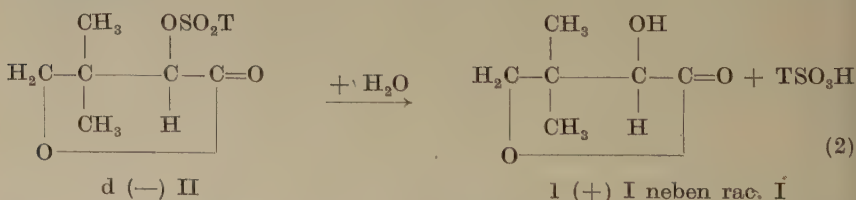
¹ Mh. Chem. 25, 46 (1904).

² *E. T. Stiller, J. C. Keresztesy und J. Finkelstein, J. Amer. chem. Soc.* 62, 1779 (1940).

als S-Benzylthiuroniumsalz gefaßt werden. Der Zerfall des Lactons könnte also nach folgender Bruttogleichung formuliert werden:



Diese Gleichung beschreibt aber sicher das Reaktionsbild nicht völlig, denn die nähere Untersuchung ergab, daß der *Molekülzerfall* des α -Oxy- β,β -dimethyl- γ -butyrolactons ein keineswegs vollständiger ist, obwohl bei der Alkalibehandlung eine *völlige* Ablösung der Toluolsulfonsäure nach obiger Gleichung erfolgt. Aus der ätherlöslichen Säure bzw. Neutralfraktion, die gewichtsmäßig zirka dem ganzen eingesetzten und abverseiften Lacton entspricht, konnte nämlich nach Umsatz mit Toluolsulfochlorid in Pyridin wieder Toluolsulfonat des Lactons rückgewonnen werden (Ausbeute zirka 25%). Dieses war jedoch teilweise invertiert (überwiegend), teilweise racemisiert. Dies ist, nachdem ähnliche Beobachtungen bei der alkalischen Hydrolyse des aktiven Brompropionsäureanions gemacht worden waren³, nicht überraschend. Es erfolgt somit neben dem *Zerfall* des Toluolsulfonates (II) in Formaldehyd, Dimethylacrylsäure und Toluolsulfosäure nach Gl. (1), Hydrolyse des (II) (Bruttogleichung 2):

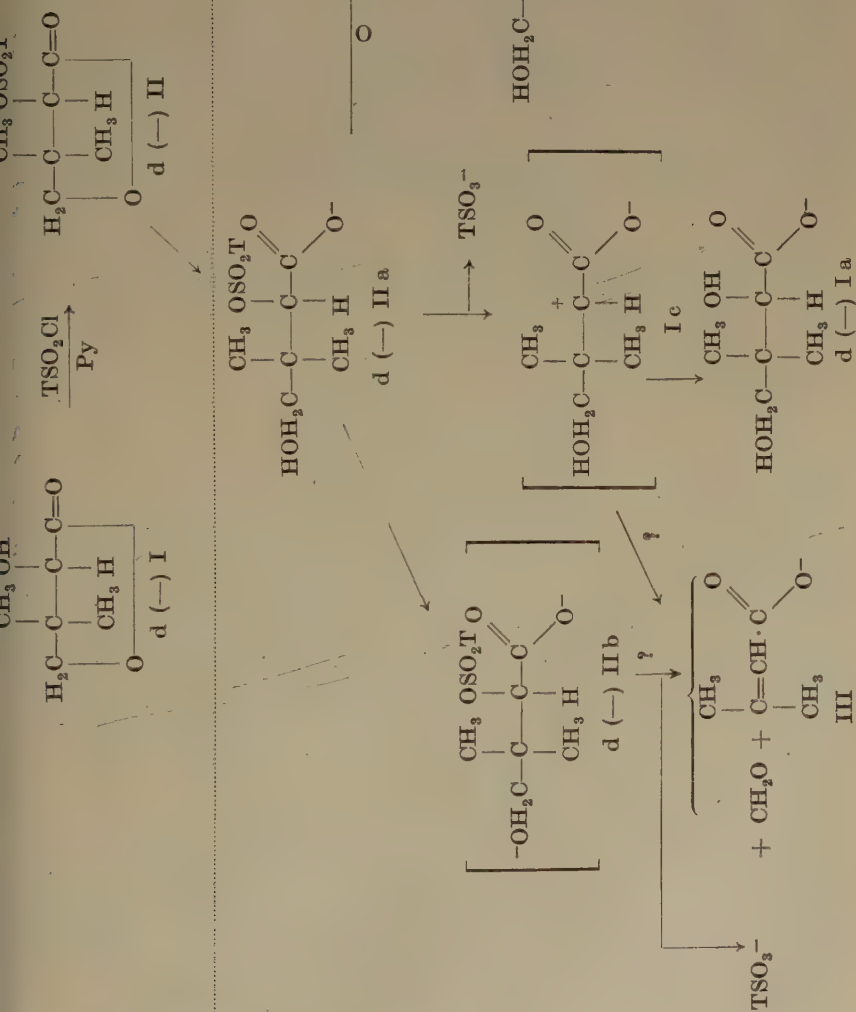


Eine beträchtliche Menge des (II) muß aber noch andere Umformungen, über die jedoch keine Aussage gemacht werden kann, erfahren; denn die Menge an regeneriertem (racemisiertem bzw. invertiertem) Lacton (I) (isoliert als Tosylat) deckt auch unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Aufarbeitungsverluste nicht die Bilanz.

Für eventuelle weitere Versuche, eine Deutung der Befunde zu geben, scheint folgendes festzuhalten zu sein: Als erste Folge der Alkalieinwirkung auf das Lacton (I) bzw. das Tosyllacton (II) ist die Bildung der entsprechenden Lactonanionen (Ia) bzw. (IIa) anzunehmen. Weil die Formaldehydbildung nur am Tosyllacton zu beobachten war, muß angenommen werden, daß sie ihren Ausgang von dessen Anion (IIa) selbst nehmen muß, oder von einem anderen, nur aus (IIa) in alkalischem Medium entstehenden Folgeprodukt. Als solches ist das (als Folge einer Kryptoionenbildung denkbare) Zwitter-

³ C. K. Ingold, J. chem. Soc. London 1937, 1208.

Reaktionen im wäßrigen Alkali.



ion (Ic) zunächst in Betracht zu ziehen und dessen Reaktion mit Hydroxylion; von diesem Zwitterion ist als bevorzugte Reaktion mit Hydroxylion aber wohl, eher als andere Reaktionen, die Bildung des Lactonanions (Ia) zu erwarten, das jedoch laut experimentellem Befund kein Formaldehydbildner sein kann. Es wäre somit bei Richtigkeit diese Voraussetzung nicht das Zwitterion (Ic), sondern das Toxylactonanion selbst als Ausgangsprodukt für den Zerfall anzunehmen, der vielleicht als über (IIb) verlaufend zu formulieren ist. Eine prinzipielle Möglichkeit für eine experimentelle Entscheidung zwischen beiden Annahmen wäre die Feststellung, wie sich die Bildung von Formaldehyd bzw. Toluolsulfosäure mit der Zeit verhält; ein paralleler Verlauf würde für das Tosyllactonanion sprechen, vorausseilende Toluolsulfosäurebildung für das Zwitterion. Da, wie oben erwähnt, wahrscheinlich aber noch andere, bislang unbekannte Reaktionsprodukte gebildet werden, sind für exakte Beweisführungen größere Schwierigkeiten zu vermuten.

In gewissem Ähnlichkeitsverhältnis zur hier aufgefundenen Reaktion stehen durch Alkali bewirkte Lösungen von C—C-Bindungen, die als Reversion einer Carbonyl-Methylenkondensation bezeichnet werden können, wie die Spaltung des Isobutyraldols⁴ und weiter wohl auch die alkalische Spaltung des Citral zu Methylheptenon und Formaldehyd, welche formal die vorhergehende Hydratation einer Doppelbindung erfordert.

Der gegen Alkali so empfindliche Tosylester (II) erwies sich gegen saure Verseifung unter rigorosen Bedingungen (1 n H₂SO₄, 160°) als sehr beständig.

Der Hoffmann-La Roche A. G., Wien, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

(Versuche: Dr. H. Haas.)

p-Toluolsulfonsäureester des *d*-(—)- α -Oxy- β,β -dimethyl- γ -butyrolactons (II).

In die 0° gekühlte Lsg. von 21,6 g *d*-(—)-I, $[\alpha]_D = -27^\circ$ ($\alpha = -2,7^\circ$, $c = 10$, CHCl₃), in 60 ccm Pyridin wurden langsam 31,6 g (1 Mol) fein gepulvertes *p*-Toluolsulfochlorid eingetragen. — Beim Stehen (0° und 12 Stdn.) schieden sich aus der Lösung Kristalle von Py-HCl ab. Das mit Eiswasser zersetzte Reaktionsgemisch wurde zur Vervollständigung der Zersetzung mehrere Stdn. stehen gelassen und darauf der isolierte Ester mit viel Wasser nachgewaschen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 46,6 g (98,8%), Schmp. 94 bis 98°. Durch Umkristallisieren aus Methanol-Wasser wurden 42 g Ester vom Schmp. 97,5 bis 98,5° gewonnen. Der Ester geht im Vak. (0,5 mm) bei 205° Luftbadtemp. unersetzt über und zeigt darnach einen konst. Schmp. von 100 bis 100,5°.

C₁₃H₁₆O₆S (Mol = 284,18). Ber. C 54,90, H 5,67, S 11,28.

Molg. Gef. 265 u. 291 (kryosk., Bzl.) Gef. C 54,70, H 5,89, S 11,22.

Das Toluolsulfonat ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -19^\circ$ ($\alpha = -1,9^\circ$, $c = 10$, CHCl₃). Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in CHCl₃ und heißem Methanol, schwerer löslich in Äther.

⁴ E. H. Usherwood, J. chem. Soc. London 123, 1717 (1923).

Das racem. Toluolsulfonat wurde analog dargestellt. Es schmilzt bei 111 bis 111,5° und ist in Alkohol etwas schwerer löslich als seine linksdrehende Komponente.

$C_{13}H_{16}O_5S$ (Mol = 284,18). Ber. C 54,90, H 5,67, S 11,28.

Gef. C 55,15, H 5,76, S 11,14.

Überführung des d-(—)-Toluolsulfonates mit 1 Äquiv. wäßr. 1 n NaOH von 20° in das Natriumsalz.

1,42 g d-(—)-Toluolsulfonat wurden fein gepulvert in 4,94 ccm 1 n NaOH (F = 1,0131) eingetragen und bei Zimmertemp. geschüttelt. Nach zirka 1¼ Stdn. war bis auf Spuren alles in Lösung gegangen. Die nunmehr neutral (pH = 6 bis 7) reagierende Lösung wurde vom Ungelösten (0,06 g Schmp. 99 bis 99,5°) abfiltriert und nach Auffüllen auf 10 ccm der Drehwert bestimmt. $[\alpha]_D = +46^\circ$ ($\alpha = +7,0^\circ$, $c = 15,4$, ber. für Na-Salz in Wasser).

Die anfänglich klare Wasserlösung wurde zirka 48 Stdn. bei Zimmertemp. belassen, wobei sich sehr geringe Mengen eines nicht näher untersuchten Kristallisates abschieden, der pH-Wert sank auf 4 (vermutlich beginnende Abspaltung von p-Toluolsulfonsäure). Die Lösung wurde mit HCl stark sauer gemacht und durch leichtes Erwärmen am Wasserbad (1 bis 1½ Stdn.) die Ausscheidung des kristallisierten TS-Lactons vervollständigt (1,23 g), $[\alpha]_D = -19^\circ$ ($\alpha = -1,7^\circ$, $c = 9$, $CHCl_3$). Schmp. des $CHCl_3$ -Rückstandes: 90 bis 96°. Es war also nach der Alkalibehandlung praktisch keine Racemisation des in 87%iger Ausbeute regenerierten Ausgangsmaterials festzustellen. In der wäßr. Mutterlauge konnten geringe Mengen von p-Toluolsulfosäure als S-Benzylthiuroniumsalz nachgewiesen werden.

Zersetzung von d-(—)-II durch 2 Äquiv. wäßr. n-Lauge in der Hitze.

11,36 g d-(—)-II wurden mit 78,97 ccm 1 n NaOH (F = 1,0131,2 Äquiv.) im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach 3 Min. war Lösung eingetreten. Hierauf machte sich starke CH_2O -Entwicklung in der noch stark alkalisch reagierenden Lösung bemerkbar. Nach 5 bis 6 Min. war der pH-Wert auf 5 bis 6 gesunken. Die Lösung wurde insgesamt 13 Min. erhitzt, erkalten gelassen und mit HCl bis zur stark kongosauren Reaktion versetzt (eine Probe der sauren Lösung gab auch bei längerem Erhitzen keine Abscheidung des schwer löslichen, relaktionisierten II). Die 21stünd. Ätherextraktion lieferte einen teilweise kristallisierten, teils öligen Eindamprest von 5,6 g (ber. für abverseiftes Lacton 5,2 g); $[\alpha]_D = +16^\circ$ ($\alpha = +1,6^\circ$, $c = 10$, $CHCl_3$). Der Sollwert für invertiertes Lakton liegt bei $[\alpha]_D = +27^\circ$ ($\alpha = -2,7^\circ$, $c = 10$, $CHCl_3$). Das erhaltene Reaktionsprodukt war nur mehr ganz schwach schwefelhaltig (Lassaigne).

1. Isolierung der Toluolsulfosäure.

Die nach der Ätherextraktion verbliebene Wasserlösung wurde etwas eingengt und die Hälfte zur Bestimmung der abverseifteten p-Toluolsulfonsäure verwendet. Die stark konzentrierte Lösung wurde mit Na_2CO_3 bis zur neutralen Reaktion gebracht und unter Eiskühlung mit einer konz. wäßr. Lösung von 4,1 g S-Benzylthiuroniumchlorid versetzt, worauf sich sofort ein weißes Kristallisat abschied. Das über P_2O_5 getrocknete Salz zeigte einen Schmp. von 174 bis 176° und konnte durch Mischschmp. als S-Benzylthiuroniumsalz

der p-Toluolsulfonsäure identifiziert werden. Aus der Mutterlauge konnten weitere 0,14 g rein isoliert werden. Die Gesamtausbeute betrug somit 6,34 g, einer p-Toluolsulfonsäureabsplattung von 95% entsprechend.

2. Isolierung der β,β -Dimethylacrylsäure.

Bei einem analog verlaufenden Ansatz von 22,4 g d-(—)-II mit etwas mehr als 2 Äquiv. 1 n NaOH (Endreaktion alkalisch) wurde ein Äther eindampfstrest von 9,9 g (ber. für Lacton 10,4 g) durch 8,5stünd. Ätherextraktion erhalten. Das Ölkristallgemisch wurde auf der Nutsche und zwischen Filterpapier vom beigemengten Ölanteil abgepreßt. Nach 1maligem Umkristallisieren aus Wasser wurden 1,5 g feine Nadeln vom Schmp. 69 bis 71°, $[\alpha]_D = 0^\circ$, erhalten, aus der Mutterlauge wurden noch weitere 0,32 g isoliert (Gesamtausbeute = 23%). Ein Mischschmp. sowie ein Kontaktpräparat nach Kofler⁵ mit synthetischer β,β -Dimethylacrylsäure (Schmp. 67 bis 68°) bewies die Identität beider Körper. Die erhaltene Säure wurde bromiert⁶. Das in einer Ausbeute von 100% anfallende rohe Dibromderivat wurde aus Benzin umkristallisiert. Schmp. 109 bis 110° und durch Mischschmp. als α,β -Dibrom- β,β -dimethylpropionsäure identifiziert.

3. Isolierung des entstandenen, verseiften Lactons als Tosylester.

0,98 g von einem wie oben nach heißem Umsatz von 22,4 g d-(—)-II mit 2 Äquiv. 1 n NaOH und Ansäuern erhaltenen Äthereindampfstrest (total 10,6 g) wurden in 4 ccm Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 1,5 g fein gepulvertem p-Toluolsulfochlorid versetzt und 12 Stdn. bei 0° belassen. Beim Zersetzen mit Wasser schied sich ein Öl ab, das nach längerem Stehen durchkristallisierte (0,83 g). Zur Entfernung eventuell beigemengter saurer Anteile wurde in Äther aufgenommen und mit konz. Bikarbonatlösung durchgeschüttelt. Der im Vak. hergestellte Äthereindampfstrest wog nunmehr 0,8 g. Durch Umkristallisieren aus Methanol wurden 0,22 g eines Kristallisates vom Schmp. 92 bis 108°, $[\alpha]_D = +9^\circ$ ($\alpha = +0,9^\circ$, $c = 10$, CHCl_3), erhalten, das nach Mischschmp. und Drehung ein Gemisch eines teils invertierten, teils racem. (II) vorstellen muß. Den sicheren Beweis dafür lieferte die Aufarbeitung der Mutterlauge, aus welcher sich reines invertiertes Tosyl-lakton gewinnen ließ; das invertierte Tosyl-1-(+)-lacton ist nämlich leichter löslich als die Racemverbindung. Der Eindampfstrest der Mutterlauge wurde zur weiteren Reinigung im Kugelrohr (0,5 mm) übergetrieben und in zwei Fraktionen getrennt. Fraktion 1: 130 bis 140° (Luftbadtemp.) bestand aus einem neutral reagierenden, nur in Spuren S-haltigen Öle, das nach einigen Tagen geringe Kristallisationstendenz zeigte und sich als schwer wasserlöslich erwies. Es wurde nicht weiter untersucht. Fraktion 2 ging bei 170 bis 200° Luftbadtemp. als viskoses Öl über, das nach längerem Stehen erstarrte: $[\alpha]_D = +16^\circ$ ($\alpha = +1,6^\circ$, $c = 10$, CHCl_3). Aus Methanol/Wasser wurden 0,23 g Kristallisat vom Schmp. 94 bis 97° isoliert. Ein Mischschmp. mit gleichen Teilen d-(—)-II (Schmp. 99 bis 99,5°) lag bei 112 bis 113°, dem Schmp. des racem. II. Der Grund für den etwas zu niedrig gefundenen Drehwert $[\alpha]_D$ von +16° (Soll +19°) ist nicht sicher angebbbar. Die Gesamtmenge an Lacton, die nach dem oben beschriebenen Umsatz als sein Toluol-

⁵ L. und A. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck. 1948.

⁶ J. Wislicenus, Liebigs Ann. Chem. 272, 12 (1893).

sulfonsäureester gefaßt werden konnte, beläuft sich nach Umrechnung auf die Gesamtausgangsmenge von 22,4 g auf rund 22%. Davon wurde zirka die Hälfte als annähernd reines invertiertes Lacton gefaßt, während der Rest aus einem Gemisch etwa gleicher Teile von invertiertem und racemisiertem Lacton bestand.

Ein Parallelversuch, der von einem größeren Ansatz ausging, lieferte in guter Übereinstimmung zirka 25% Lacton, das ähnlich zusammengesetzt war.

4. Isolierung des beim Umsatz von d-(—)-II mit NaOH in der Siedehitze gebildeten Formaldehydes.

a) Bei Anwendung von 1 Äquiv. Lauge.

1,42 g d-(—)-II wurde mit 5 ccm 1 n NaOH 8 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt (wobei das eingesetzte II nur *teilweise* in Lösung gegangen war), noch heiß mit 14 ccm einer zirka 10%igen alkohol. Dimedonlösung (2 Mol) versetzt und noch kurze Zeit weiter erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht wurde das beim Erkalten ausgeschiedene Kristallinat abgesaugt (0,35 g) und zur Trennung von nicht umgesetztem II kurz mit kalter 1 n NaOH digeriert, vom nicht gelösten II (0,25 g) abfiltriert und die alkalische Lösung mit HCl angesäuert. Es konnten so 0,05 g eines Kristallisates vom Schmp. 188 bis 189° isoliert werden, das sich dem Mischschmp. nach als Methylendimedon identifizieren ließ. Es berechnet sich daraus eine CH_2O -Bildung von 3%.

b) Bei Anwendung von 2 Äquiv. bzw. 4 Äquiv. 1 n NaOH.

Bei einem analog durchgeführten Ansatz von 1,42 g II mit 9,87 ccm 1 n NaOH wurden 0,28 g Methylendimedon einem CH_2O -Gehalt von 19% entsprechend isoliert. Versuche, bei denen (II) mit 4 Äquiv. 1 n NaOH unter gleichzeitigem Zusatz von 2 Mol Dimedon erhitzt wurden, lieferten Werte von 20 bis 25% CH_2O . *Unverestertes* Lacton lieferte unter obigen Reaktionsbedingungen kein Methylendimedon.

c) Anwendung von 10 n NaOH im Überschuß.

Bei einem Umsatz von 2,42 g d-(—)-II mit 25 ccm 10 n NaOH unter gleichzeitigem Dimedonzusatz (gleiche Erhitzungsbedingungen) wurden nach dem Ansäuern des Reaktionsgemisches mit HCl 2,32 g eines noch dimedonhaltigen Methylendimedons erhalten (Schmp. 145 bis 187°). Das beigemengte Dimedon wurde durch kurzes Aufkochen mit heißem Wasser in Lösung gebracht. Es resultierten so 1,4 g reines Methylendimedon, entsprechend 62% Formaldehyd. Bei einem Parallelversuch mit *unverestertem* Lacton konnte jedoch wiederum kein Methylendimedon isoliert werden.

Hydrolyseversuch von d-(—)-II mit 1 n H_2SO_4 bei 160°.

1,42 g d-(—)-II wurden 22 Stdn. mit 10 ccm 1 n H_2SO_4 im Bombenrohr auf 160° erhitzt. Die Hauptmenge des eingesetzten II blieb ungelöst und zeigte einen $[\alpha]_{\text{D}} = -18^\circ$ ($\alpha = -2,0^\circ$, $c = 12$, CHCl_3), war also nicht racemisiert worden. Die Wasserlösung ($[\alpha]_{\text{D}} = 0^\circ$) wurde nach dem Einengen mit Na_2CO_3 neutralisiert und unter Kühlung mit einer konz. wäßr. Lösung von S-Benzylthiuroniumchlorid versetzt. Es wurden 0,05 g eines als S-Benzylthiuroniumverbindung der p-Toluolsulfonsäure identifizierten Salzes isoliert. Das Tosylat (II) ist also gegen saure Verseifung sehr beständig.

Zur Kenntnis des Härtingsprozesses von Phenolformaldehydharzen.

XXIII., kurze Mitteilung: Über die Härtung mit
Hexamethylentetramin VII.

Von

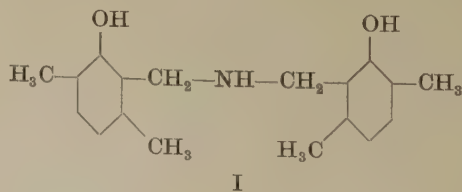
G. Zigeuner und O. Gabriel.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 29. Juli 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

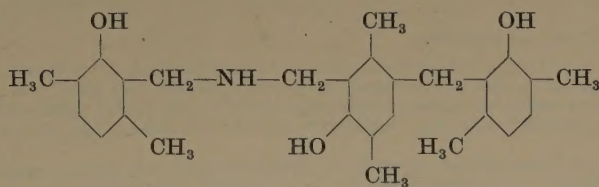
Nach G. Zigeuner und W. Schaden¹ wird das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzylamin beim Erhitzen mit orthoreaktiven Phenolen in das 2,2',2''-Trioxy-3,5,3',5',3'',5''-hexamethyltribenzylamin umgewandelt. Wie die beiden Autoren jedoch betonten, ist es unzulässig, aus der an diesem Beispiel glatt verlaufenden Tribenzylaminbildung auf das Ausmaß derselben bei Härtung von mehrfachreaktiven Phenolen mit Hexa zu schließen. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen diese Ansicht.

Bei Umsetzung von 2,5-Dimethylphenol mit Hexa im Molverhältnis 2 : 1 bis 6 : 1 entsteht in Ausbeuten bis zu 90% das 2,2'-Dioxy-3,6,3',6'-tetramethyldibenzylamin (I). Dieses wird durch Erhitzen mit 2,5-Xylenol nicht in das entsprechende Tribenzylamin übergeführt; vielmehr entsteht in der Hauptmenge ein amorphes Produkt mit einem Molekulargewicht 435 und Stickstoffgehalt von 3,1%. Beim Versetzen einer Lösung dieses Körpers in Dioxan mit neutralem Eisen-3-chlorid tritt Weinrotfärbung auf. Acetylieren und Verseifen mit alkoholischer Natronlauge führt zu einem N-Acetat. Demnach kann es sich in dem erwähnten Produkt nur um den Dreikern II handeln, welcher durch intermolekulare Krackung von Dibenzylaminmolekülen I durch ihre freien Kernstellen entstanden sein muß².



¹ Mh. Chem., im Druck.

² Eine analoge Verbindung entsteht bei Umsetzung von p.-tert.-Butylphenol mit Hexa im Molverhältnis 2 : 1 bis 5 : 1 und Temperaturen um 100°: G. Zigeuner und Th. Völker, unveröffentlicht.



II

Diese Krackung wird analog der von *G. Zigeuner* und *W. Schaden*¹ untersuchten Tribenzylaminbildung durch anwesendes o-reaktives Phenol katalysiert. So führt das Erhitzen der Dimethylenaminverbindung I mit 2,4-Xylenol gleichfalls zur Dreikernverbindung II. Hingegen konnte das Dibenzylamin I nach mehrstündigem Erhitzen in Phenylacetat unverändert zurückerhalten werden.

Auch nach 4stündigem Erhitzen der Dimethylenaminverbindung I für sich auf 180° verlor die Reaktionsmasse nur 10% ihres Stickstoffgehaltes. Der Großteil des eingesetzten Dibenzylamins I konnte unverändert zurückgewonnen werden.

Das bei dieser Hitzehärtung in geringer Menge gebildete Azomethin wurde durch Hydrolyse und Fällung des o-Aldehyds als Hydrazon nachgewiesen. Die Bildung der *Schiffschen* Base ist als Dehydrierung eines Moleküls Dibenzylamin I durch ein zweites Molekül der Dimethylenaminverbindung I aufzufassen. Dieses wird hierbei zu Methylphenol und Oxybenzylamin gespalten.

Eine analoge Dehydrierung der Dimethylenaminbrücke erfolgt beim Erhitzen des Dibenzylamins I mit Hexa auf 180° unter Aufspaltung des letzteren³.

Merkwürdigerweise werden die p-Stellen der Dimethylenaminverbindung I durch das Hexa nicht angegriffen. Diese Tatsache spricht gleichfalls für die schon von *G. Zigeuner* und *W. Schaden*¹ diskutierte bevorzugte Reaktionsfähigkeit der o-Stellen in o,p-direaktiven Phenolen bei Umsetzung derselben mit Aminomethylenverbindungen. Hiermit steht im Einklang, daß bei Reaktion von 2,5- und 3,5-Dimethylphenol mit Hexa als Hauptreaktionsprodukte die entsprechenden o,o'-Dioxydibenzylamine zu isolieren sind.

³ Auf derselben Dehydrierung von intermediär gebildeten Dimethylenaminketten beruht die Phenol-o-aldehydsynthese nach *C. Duff*, Chem. Zbl. 1942 II, 1000.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten eine Fahrenkorrektur; mit dieser ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturkosten, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahren bestellt wurden; die Kosten hierfür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Chwala, A. und H. Wassmuth. Über einige Kondensationsversuche der Cyanhydrine des Chlorals und Acetaldehyds mit aromatischen Verbindungen	843
Ziegler, E. und N. Kreisel. Zur Chemie des 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiodiazols	848
Lock, G. Über 1,5-Diacetyl-naphthalin	850
Lindner, J. Reindarstellung des 2-Äthyl- und 2,3-Dimethyl-cinchoninsäuremethylesters. Beitrag zur Methode des Warmabsaugens IV	856
Wessely, F., K. Riedl und H. Tuppy. Untersuchungen über α -Amino-N-carbonsäureanhydride VI	861
Seewann-Albert, Helga. Studien zum Raman-Effekt. Mitt. 182: Benzol-derivate XXXI (kernsubstituierte Benzamide)	873
Zinke, A., R. Ott und E. Weinhardt. Mikroanalysen: E. Wiesenberger. Über die bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrone entstehenden Kohlenwasserstoffe	878
Nowotny, H. und H. Bittner. Ein Beitrag zum Problem des anomalen Diamagnetismus	887
Schenk, P. W., F. Thoma und E. Böhm. Über das Schwefelmonoxyd. 11. Mitt.: Reaktionen des Schwefelmonoxyds mit organischen Verbindungen	907
Kubiczek, G. und L. Neugebauer. Experimenteller Beitrag zur „Brom-methylierung“ aromatischer Verbindungen	917
Lange, J. † und J. Bergå. Präzisions-Gefrierpunktmessungen in HCN als Lösungsmittel	921
Bretschneider, H. und H. Haas. Über S-Alkyl-, Aralkyl- und Aryl-thio-kohlensäureester von 3-Oxyphenyl-N-trimethylammoniumsalzen	939
Bretschneider, H. und H. Haas. Über einen durch Alkali bewirkten Zerfall des α -Oxy- β , γ -dimethyl- γ -butyrolacton-toluolsulfonates	945
Ziguer, G. und O. Gabriel. Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenolformaldehydharzen. XXIII., kurze Mitt.: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin VII	952

Hoss

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland,
Norwegen und Schweden

Hauptredakteur:

Professor Karl Myrbäck, Biokemiska Institutet, Stockholm 6, Schweden

Sekretär:

Fil. lic. Håkan Winberg, R 551, Södertälje, Schweden

Redaktionsausschüsse:

Dänemark: J. A. Christiansen (Pres.), N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderström-Lang, K. J. Pedersen. — Finnland:

A. I. Virtanen (Pres.), K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen, E. Tommila. —

Norwegen: O. Hassel (Pres.), A. Følling, M. G. Raeder, N. A. Sørensen. —

Schweden: K. Myrbäck (Pres.), H. Erdtman, J. A. Hedvall, G. Hägg,

L. Smith, The Svedberg, H. Theorell, A. Tiselius.

Band 1 (1947) 973 Seiten

Band 2 (1948) 961 Seiten, **Band 3** (1949) 1479 Seiten.

Bezugspreis pro Jahr \$ 5.80 zuzüglich Postgebühren

*Von den bisher erschienenen Bänden ist nur eine geringe Restauflage erhältlich.
Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Einar Munksgaard,
Nørregade 6, Kopenhagen, Dänemark, erfolgen.*

S P R I N G E R - V E R L A G I N W I E N

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe

Herausgegeben von

Prof. Dr. L. Zechmeister

Pasadena, Calif., USA.

Sechster Band

Mit 32 Abbildungen im Text. VIII, 392 Seiten. 1950

S 180.—, DM 52.50, \$ 12.50, sfr. 54.30

Geb. S 191.—, DM 55.80, \$ 13.50, sfr. 57.80

Inhalt: Deuel, H. J. jr. and S. M. Greenberg. Some Biochemical and Nutritional Aspects in Fat Chemistry. — Lederer, E. Odeurs et parfums des animaux. — Hoffmann-Ostenhof, O. Vorkommen und biochemisches Verhalten der Chinone. — Reti, L. Cactus Alkaloids and Some Related Compounds. — Bonner, J. Plant Proteins. — Dhéré, Ch. Progrès récents en spectrochimie de fluorescence des produits biologiques.

Siebenter Band

Mit 12 Abbildungen im Text. VII, 330 Seiten. 1950

S 172.—, DM 50.40, \$ 12.—, sfr. 52.—

Geb. S 183.—, DM 53.70, \$ 12.80, sfr. 55.50

Inhalt: Jeger, O. Über die Konstitution der Triterpene. — Heusser, H. Konstitution, Konfiguration und Synthese digitaloider Aglykone und Glykoside. — Niemann, C. Thyroxine and Related Compounds. — Cook, A. H. Penicillin and its Place in Science. — Stoll, A. and B. Becker. Sennosides A and B, the Active Principles of Senna. — Williams, J. W. Some Recent Developments in the Chemistry of Antibodies.

Printed in Austria